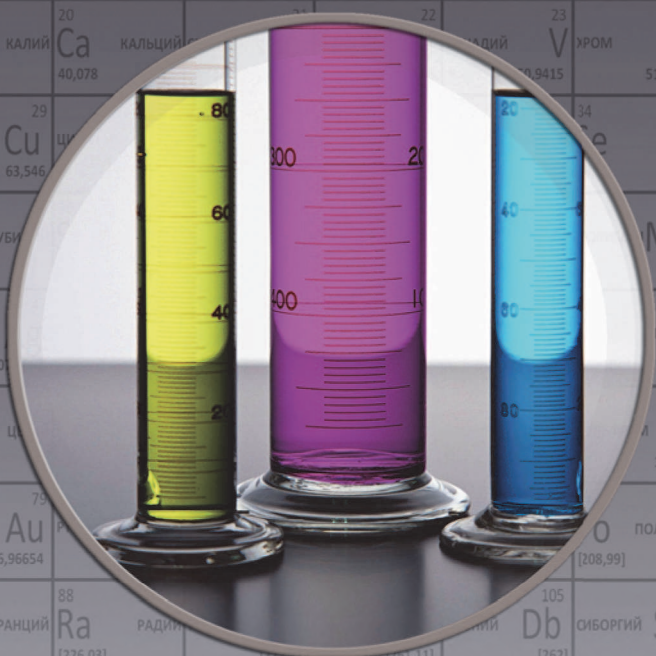


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Лаборатория
ЗНАНИЙ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Под редакцией
д-ра хим. наук проф. О. М. Петрухина,
канд. хим. наук доц. Л. Б. Кузнецовой

2-е издание, электронное

Рекомендовано
Государственным образовательным
учреждением высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»
(национальный исследовательский университет) в качестве
учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям подготовки и специальностям



Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 543
ББК 24.5я73
А64

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

Е. Г. Власова, А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, К. А. Комарова,
В. В. Кузнецов, Л. Б. Кузнецова, Е. А. Кучкарев,
Л. Н. Медведева, С. Л. Рогатинская, Н. Д. Румянцева,
О. Л. Саморукова, Л. Б. Оганесян, М. Б. Огарева,
О. М. Петрухин, А. Р. Тимербаев

Аналитическая химия: химические методы анализа /
А64 Е. Г. Власова [и др.] ; под ред. О. М. Петрухина, Л. Б. Кузнецовой. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 467 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-502-8

В настоящем издании для химико-технологических и других вузов, в которых курс аналитической химии является частью общехимической подготовки специалистов, рассмотрены теоретические основы аналитической химии, методы количественного и качественного химического анализа. Отдельная глава посвящена метрологической характеристике методов аналитической химии и результатов анализа. Даны описания практических работ по анализу неорганических и органических объектов. Включены вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов с примерами их решения. Таким образом, в одной книге собраны учебник, практикум и задачник.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

УДК 543
ББК 24.5я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Аналитическая химия: химические методы анализа / Е. Г. Власова [и др.] ; под ред. О. М. Петрухина, Л. Б. Кузнецовой. — М. : Лаборатория знаний, 2017. — 464 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-906828-19-4.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-502-8

© Лаборатория знаний, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
Часть I. Общие теоретические основы аналитической химии	13
Глава 1. Введение в аналитическую химию.....	14
1.1. Классификация методов анализа. Основные термины аналитической химии.....	14
1.2. Значение аналитической химии.....	17
1.3. Роль химических методов анализа в подготовке химика-технолога.....	19
Литература	20
Глава 2. Химические равновесия.....	22
2.1. Константы равновесия.....	22
2.2. Протолитические равновесия.....	25
2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов	26
2.2.2. Буферные растворы	30
2.2.3. Неводные растворители	34
2.3. Реакции комплексообразования	40
2.3.1. Основные понятия	41
2.3.2. Равновесия в растворах комплексов	43
2.3.3. Устойчивость комплексов	44
2.3.4. Примеры использования комплексов в аналитической химии.....	48
2.4. Окислительно-восстановительные равновесия.....	51
2.5. Гетерогенные равновесия	55
Литература	57
Глава 3. Органические аналитические реагенты	59
3.1. Функционально-аналитические группировки и аналитико-активные группы	59
3.2. Реакции осаждения.....	63
3.3. Реакции образования окрашенных комплексов.....	64
3.4. Другие типы реакций.....	65
3.5. Индикаторы	67
Литература	69

Глава 4. Отбор и подготовка пробы к анализу	71
4.1. Отбор пробы.....	71
4.2. Подготовка пробы.....	73
4.2.1. Разложение пробы	73
4.2.2. Методы разделения и концентрирования	75
Литература	91
Глава 5. Погрешности аналитических определений и их оценка	93
5.1. Виды погрешностей	93
5.2. Оценка случайных отклонений.....	96
5.3. Статистическое распределение погрешностей. Предел обнаружения	99
5.4. Исключение промахов из выборки. Результаты статистической обработки	107
5.5. Сравнение двух выборок. Обнаружение систематических погрешностей	109
5.6. Классификация систематических погрешностей. Коэффициент корреляции	113
5.7. Сложение случайных и систематических погрешностей. Представление результатов анализа	115
5.8. Погрешности некоторых методов анализа	117
5.8.1. Гравиметрический метод	117
5.8.2. Прямой титриметрический метод.....	118
Литература	123
Часть II. Качественный анализ	125
Глава 6. Аналитическая химическая реакция.....	126
6.1. Типы аналитических реакций	127
6.2. Условия проведения аналитических реакций	129
Глава 7. Систематический и дробный качественный анализ.....	131
Глава 8. Техника эксперимента.....	138
Глава 9. Идентификация индивидуальных ионов.	
Анализ смеси катионов	146
9.1. Аналитические реакции катионов	146
9.2. Аналитические реакции анионов	168
9.3. Анализ смеси катионов.....	170
Глава 10. Анализ неизвестного вещества	174
Вопросы и задачи	178
Литература	179
Часть III. Количественный анализ	181
Глава 11. Гравиметрический метод анализа	182
11.1. Теоретические основы метода осаждения	183
11.1.1. Механизм процесса осаждения.....	183

11.1.2. Растворимость осадков	186
11.1.3. Загрязнение осадков	191
11.1.4. Выбор осадителя	193
11.2. Органические аналитические реагенты-осадители	194
11.3. Применение реакций внешнесферного комплексообразования	197
11.4. Получение осаждаемой формы	198
11.5. Фильтрация и промывание осадка	199
11.6. Получение гравиметрической формы	200
11.7. Расчеты в гравиметрическом анализе	202
11.8. Применение гравиметрического метода анализа	203
11.9. Техника эксперимента	205
11.9.1. Оборудование	205
11.9.2. Техника проведения гравиметрического анализа	208
Практические работы	212
Работа 1. Определение сульфатов	212
Работа 2. Определение железа(III)	214
Работа 3. Определение никеля(II)	215
Работа 4. Определение кобальта(II)	216
Работа 5. Определение перхлоратов	217
Работа 6. Определение салициловой кислоты	218
Работа 7. Определение витамина В ₁	218
Вопросы и задачи	219
Литература	221
Глава 12. Титриметрические методы анализа	223
12.1. Принципы титриметрических методов анализа	223
12.2. Теоретические кривые титрования	225
12.3. Установление точки эквивалентности	228
12.4. Погрешности в титриметрических методах анализа	228
12.5. Расчеты в титриметрическом методе анализа	230
12.6. Способы титрования	233
12.6.1. Прямое титрование	233
12.6.2. Обратное титрование	233
12.6.3. Титрование заместителя	234
12.7. Первичные и вторичные стандартные растворы	235
12.8. Техника эксперимента	236
12.8.1. Измерение объемов растворов, мерная посуда	236
12.8.2. Приготовление стандартных растворов	242
12.8.3. Установка титра растворов титрантов	245
12.8.4. Общие указания по выполнению титриметрических определений	247
Литература	248
Глава 13. Методы кислотно-основного титрования	249
13.1. Теоретические основы методов	249
13.1.1. Теории кислот и оснований	249
13.1.2. Протонная теория Брёнстеда–Лоури	251

13.1.3. Кислотно-основное взаимодействие и количественная оценка кислотности и основности	254
13.2. Кислотно-основное титрование	255
13.2.1. Кривые титрования сильных одноосновных протолитов.....	257
13.2.2. Кривые титрования слабых одноосновных протолитов.....	261
13.2.3. Кривые титрования смесей кислот (оснований)	265
13.2.4. Кривые титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований	269
13.2.5. Влияние различных факторов на кривые титрования	273
13.2.6. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы	275
13.3. Стандартные растворы.....	283
13.3.1. Приготовление 0,1М-го раствора кислоты.....	284
13.3.2. Приготовление 0,1М-го раствора щелочи	287
13.4. Вещества, определяемые методом кислотно-основного титрования	288
Практические работы.....	291
Работа 1. Определение Na_2CO_3	291
Работа 2. Анализ смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	293
Работа 3. Определение солей аммония.....	294
Работа 4. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю.....	297
Работа 5. Определение некоторых оксидов и карбонатов.....	297
Работа 6. Определение солей щелочноземельных металлов	298
Работа 7. Определение кислот	299
Работа 8. Определение солей с использованием ионного обмена.....	302
Работа 9. Определение спиртов	303
Работа 10. Определение фенолов в неводных растворах.....	304
Работа 11. Определение кислотного числа и числа омыления в полимерах.....	305
Вопросы и задачи	306
Литература	314

Глава 14. Методы окислительно-восстановительного титрования	316
14.1. Теоретические основы методов	316
14.1.1. Окислительно-восстановительные системы.....	316
14.1.2. Уравнение Нернста.....	320
14.1.3. Факторы, влияющие на потенциал.....	321
14.1.4. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций.....	327
14.1.5. Окислительно-восстановительные равновесия и способы их смещения.....	328
14.1.6. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях.....	329

14.1.7. Механизмы окислительно-восстановительных реакций.....	331
14.1.8. Кинетика окислительно-восстановительных реакций	333
14.1.9. Окислительно-восстановительные реакции в неводных средах	337
14.2. Кривые титрования.....	339
14.2.1. Расчет теоретических кривых.....	339
14.2.2. Влияние условий титрования на ход кривых	342
14.2.3. Титрование многокомпонентных систем.....	344
14.2.4. Определение точки эквивалентности.....	346
14.2.5. Окислительно-восстановительные индикаторы	346
14.2.6. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования	350
14.3. Перманганатометрия.....	354
14.3.1. Особенности и возможности метода.....	355
14.3.2. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия (вторичного стандарта)	360
Практические работы	362
Работа 1. Определение железа(II).....	362
Работа 2. Определение железа(III)	363
Работа 3. Анализ растворов, содержащих железо(II) и железо(III)	364
Работа 4. Определение кальция	364
Работа 5. Определение дихромата калия.....	366
Работа 6. Определение пероксида водорода	367
Работа 7. Определение нитритов.....	367
Работа 8. Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты	368
14.4. Иодометрия.....	369
14.4.1. Особенности и возможности метода.....	369
14.4.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия (вторичный стандарт)	374
Практические работы	376
Работа 1. Определение меди(II).....	376
Работа 2. Определение сильных кислот	376
Работа 3. Определение сульфитов.....	377
Работа 4. Определение формальдегида.....	378
14.5. Иодиметрия.....	379
14.5.1. Особенности и возможности метода.....	379
14.5.2. Приготовление и стандартизация раствора иода (вторичный стандарт)	381
Практические работы	382
Работа 1. Определение аскорбиновой кислоты	382
Работа 2. Определение β -нафтола	383
Вопросы и задачи	384
Литература	389

Глава 15. Методы комплексонометрического титрования.....	390
15.1. Реакции комплексообразования в титриметрическом анализе.....	390
15.2. Скорость и механизм реакций комплексообразования.....	393
15.3. Комплексоны класса аминополикарбоновых кислот.....	396
15.3.1. Протолитические свойства ЭДТА.....	400
15.3.2. Хелатообразование ЭДТА с ионами металлов.....	401
15.3.3. Равновесия реакций комплексообразования.....	404
15.3.4. Условные константы устойчивости.....	408
15.3.5. Выбор условий титрования.....	411
15.4. Кривые комплексонометрического титрования.....	416
15.4.1. Скачок на кривой титрования.....	418
15.4.2. Определение точки эквивалентности.....	419
15.5. Комплексонометрические индикаторы (металлоиндикаторы).....	419
15.5.1. Типы металлоиндикаторов.....	421
15.5.2. Условия применения металлоиндикаторов.....	424
15.6. Приемы улучшения избирательности титрования.....	426
15.6.1. Влияние кислотности среды.....	427
15.6.2. Использование маскирующих реагентов.....	427
15.7. Прямые и косвенные способы комплексонометрического титрования.....	430
15.8. Определение анионов.....	431
Практические работы.....	433
Работа 1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА.....	433
Работа 2. Определение кальция.....	435
Работа 3. Определение магния.....	436
Работа 4. Определение железа(III).....	437
Работа 5. Определение алюминия.....	438
Работа 6. Определение марганца(II).....	440
Работа 7. Определение меди(II).....	441
Работа 8. Определение свинца(II).....	443
Работа 9. Определение никеля(II).....	444
Работа 10. Определение жесткости воды.....	445
Вопросы и задачи.....	446
Литература.....	448
Приложения.....	449
Приложение 1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ.....	449
Приложение 2. Константы ионизации некоторых кислот и оснований.....	450
Приложение 3. Стандарные окислительно-восстановительные потенциалы.....	458
Приложение 4. Логарифмы ступенчатых (K_n) и общих констант устойчивости (β_n) некоторых комплексов ионов металлов с различными лигандами.....	460

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс химических методов анализа в химико-технологических вузах играет в существенной степени роль общеобразовательного курса, тесно связанного с другими дисциплинами. Распределение материала в учебнике вполне традиционно. Во введении дана классификация методов аналитической химии, определены основные понятия этой науки. В первой части приведены основные сведения из курса общей и неорганической химии и других дисциплин, изложенные под углом зрения аналитической химии, рассмотрены методы статистической обработки результатов измерения и метрологические характеристики методов анализа. Вторая часть полностью посвящена качественному анализу. Дано большое количество качественных избирательных и групповых реакций, обсуждаются методы систематического и дробного анализа. Авторы считают изучение качественного анализа и выполнение соответствующих работ необходимым этапом в профессиональной подготовке химика. Кроме того, именно на этом этапе отрабатываются основные приемы практической работы студента в лаборатории. Методы количественного химического анализа рассмотрены в третьей части. Приложения содержат необходимые справочные данные.

Данный учебник написан для химико-технологических и химических вузов, в которых аналитическая химия является обязательной частью естественнонаучной подготовки студента. Выдающийся русский химик Н. А. Меншуткин* писал: «Представив весь ход занятий по аналитической химии в виде задач, решение которых предоставлено занимающемуся, мы должны указать на то, что для подобного решения задач аналитическая химия даст строго определенный путь. Эта определенность (систематичность решения задач аналитической химии) имеет большое педагогическое значение. Занимающийся приучается применять свойства соединений к решению вопросов, выводить условия реакций, комбинировать их. Весь этот ряд умственных процессов можно выразить так: аналитическая химия приучает химически думать. Достижение последнего представляется самым важным при практических занятиях аналитической химией». Несмотря на то,

* Меншуткин Н. Аналитическая химия. Изд. 8-е. – СПб: Типография В. Диманова, 1897. – 485 с.

что цитата заимствована из учебника, вышедшего в 1897 г., добавить к ней нечего.

Изложение методов химического анализа в данном учебнике основано на многолетнем опыте работы сотрудников кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Одна из основных задач, которые перед собой ставил авторский коллектив, заключается в том, чтобы в одной книге собрать весь необходимый для обучения материал, охватив важнейшие разделы аналитической химии. Особенность настоящего издания – в совмещении в себе учебника, практикума и задачника. Практикум содержит описание практических работ по качественному химическому анализу, гравиметрическому и титриметрическим количественным методам анализа. Вводные разделы содержат теорию соответствующих методов в объеме, достаточном для выполнения практических задач. В конце некоторых глав приведены вопросы для самоконтроля и типовые задачи с примерами решения.

Таким образом, эта книга, сохранившая традиции учебника, написанного в свое время под редакцией основателя кафедры аналитической химии проф. А. П. Крешкова, будет достаточна для изучения материала курса «Аналитическая химия: химические методы анализа». В то же время необходимо еще раз подчеркнуть, что это учебник, который не предполагает подготовку химиков-профессионалов в аналитической химии (для студентов, желающих углубить свои знания, и аспирантов химиков-аналитиков можно рекомендовать учебники, подготовленные коллективом кафедры аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова). Более того, надо учитывать, что объем информации, накопленный в аналитической химии и смежных областях знания очень велик; об этом свидетельствует, например, объем изданной в Европе энциклопедии по аналитической химии – для изложения современной теории и практики аналитической химии авторам потребовалось более 14 000 страниц текста. Так что прежде чем «углублять» свои знания по аналитической химии правильнее все-таки проконсультироваться со специалистом в соответствующей области.

Книга будет полезна преподавателям, а также сотрудникам научно-исследовательских институтов. Примерами химического анализа, прежде всего анализа объектов окружающей среды, можно будет воспользоваться и для изучения экологии и химии в старших классах, особенно в школах с углубленным изучением химии.

Учебник подготовлен коллективом кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Предисловие, главы 1 и 3 написаны проф. О. М. Петрухиным; разделы 2.1 и 2.5 главы 2 – доц. А. Ф. Жуковым, разделы 2.2.1, 2.2.2 – доц. Л. Б. Оганесян, раздел 2.2.3 – доц. Л. Б. Кузнецовой, раздел 2.3 – проф. О. М. Петрухиным, раз-

дел 2.4 – доц. С. Л. Рогатинской; глава 4 – проф. А. Р. Тимербаевым; глава 5 – доц. Е. А. Кучкаревым; главы 6 и 7 – доц. И. Ф. Колосовой; глава 8 – доц. Л. Б. Кузнецовой; глава 9 – доц. И. Ф. Колосовой и доц. Л. Б. Кузнецовой; глава 10 – доц. И. Ф. Колосовой; разделы 11.1 и 11.3–11.9 главы 11 – доц. Л. Б. Кузнецовой, раздел 11.2 и практические работы 3–7 главы 11 – доц. Е. Г. Власовой; практические работы 1, 2 главы 11 – доц. Н. Д. Румянцевой; глава 12 и разделы 13.1, 13.3, 13.4, а также практические работы в главе 13 – доц. Л. Б. Оганесян, раздел 13.2 – доц. Л. Б. Кузнецовой; раздел 14.1 главы 14 – доц. С. Л. Рогатинской, раздел 14.2 – доц. К. А. Комаровой, разделы 14.3–14.5 и практические работы главы 14 – доц. Л. Н. Медведевой; разделы 15.1–15.5 главы 15 – проф. В. В. Кузнецовым, разделы 15.6–15.8 – доц. М. Б. Огаревой; практические работы главы 15 – доц. О. Л. Саморуковой. Приложения 1 и 2 составлены доц. Л. Б. Кузнецовой, приложение 3 – доц. С. Л. Рогатинской, приложение 4 – доц. Л. Н. Медведевой.

Редакторы выражают признательность проф. Кузнецову В. В. за ценные советы и консультации.

Часть I

**ОБЩИЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Целью аналитической химии является определение химического состава материальных тел. При этом иногда различают *аналитическую химию* как научную дисциплину, задачей которой является развитие собственно методов анализа, и *химический анализ* как сервисную службу, непосредственно отвечающую за обеспечение общества результатами анализа. В составе этой системы находятся тысячи отраслевых лабораторий, специализирующихся на анализе различных промышленных и сельскохозяйственных продуктов и объектов окружающей среды. Таким образом, область знания и практики аналитической химии огромна. В том или ином виде курс аналитической химии представлен в программах большинства учебных заведений.

Богатое разнообразие аналитических задач и средств их решения обусловили развитие системы понятий и терминов, используемых для характеристики и обсуждения методов и методик анализа. Остановимся только на основных терминах аналитической химии.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы химического анализа основаны на использовании функциональной зависимости какого-либо свойства определяемого элемента или соединения либо исследуемой системы в целом от его количества или содержания в анализируемой пробе. Качественное или количественное значение этой функции называется *аналитическим сигналом*. В качестве аналитического сигнала может использоваться любое свойство системы. Под *пробой* понимают часть анализируемой смеси, химический состав и физические свойства которой полностью совпадают с основной частью анализируемого объекта. При этом используются самые различные свойства; классификация методов анализа, прежде всего, и основана на природе этих свойств. В *химическом анализе* используют различные химические реакции, в результате ко-

торых изменяется то или иное свойство раствора, например, образуется окрашенное соединение или малорастворимый осадок. Такая реакция называется *аналитической реакцией*, а используемый при этом реагент – *аналитическим реагентом*. Наряду с неорганическими аналитическими реагентами большое значение в аналитической химии имеют *органические аналитические реагенты*. Химические реакции сопровождаются изменением физических свойств раствора, например изменением электропроводности или кислотности раствора, измеряя которые можно контролировать полноту химической реакции. Методы анализа, основанные на измерении физических свойств системы, которые происходят в результате химической реакции, называются *физико-химическими методами*. С изменением концентрации соединений часто связано изменение физических свойств системы – наиболее наглядным примером является изменение спектра поглощения раствора или эмиссии, проявляющиеся в изменении окраски раствора или пламени, вызываемое распространенной реакцией обнаружения щелочных металлов. Такие методы называют *физическими методами анализа*.

Исторически для определения состава вещества использовали в основном аналитические химические реакции получения соединений, обладающих тем или иным аналитическим признаком, например массой. Такая ситуация, для которой было характерно, что за определение состава материальных тел несла ответственность химия, закрепилась в названии области знания и практики – *аналитическая химия* и *химический анализ*. Правда, и в тот период развития аналитическая химия как часть, пусть небольшую, содержала, например, атомный эмиссионный анализ в виде качественной реакции на щелочные и щелочноземельные элементы, не говоря уже о том, что такой важнейший метод количественного анализа, как *гравиметрический*, основывается на измерении массы, т. е. физического свойства. В настоящее же время именно физико-химические и физические методы анализа чаще всего используются в химическом анализе (появилось предложение использовать понятие *аналитика* вместо понятия *аналитическая химия*). Кроме того, активно развиваются *биохимические методы анализа*. В этих методах в качестве аналитических реагентов используют природные и синтетические *биохимически активные соединения*.

Различают *качественный химический анализ*, целью которого является обнаружение того или иного элемента или соединения, и *количественный химический анализ*. Качественный анализ приобретает особенно большое значение в настоящее время при анализе объектов окружающей среды, воды, почвы на содержание тяжелых металлов и ряда органических соединений (пестицидов, диоксинов, отравляющих веществ). Биохимические методы анализа имеют особенно боль-

шое значение при анализе объектов окружающей среды на содержание различных органических соединений, прежде всего пестицидов. В настоящее время химический качественный анализ вышел за пределы лаборатории и используется в полевых условиях как система *тест-анализов*. Тест-система представляет собой твердый носитель, например бумагу или силикагель, на который нанесен аналитический реагент. Аналитическая качественная реакция в этом случае проводится на поверхности такого носителя. Такие тест-системы могут использоваться и в быту.

Количественные химические методы анализа, так же как и качественные, основаны на использовании в качестве аналитических реакций соответствующих химических равновесий, гравиметрический анализ базируется на реакциях осаждения малорастворимых соединений, титриметрические методы основаны на кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакциях и реакциях комплексообразования. На использовании этих же реакций основаны многие химико-технологические процессы. Принципиальная разница в целях аналитика и технолога состоит в том, что химик-технолог зачастую удовлетворяется неполным выходом продукта реакции, аналитик же должен так оптимизировать условия соответствующей реакции получения продукта реакции, чтобы выход его был близок к 100%.

Количественный анализ представляет собой совокупность химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих определять в образце анализируемого вещества количественное содержание и соотношение составных частей или концентрацию их в растворе, а также устанавливать содержание примесей в исследуемом объекте. Количественный анализ основан на точном измерении массы или объема определяемых веществ, продуктов их химических превращений или реагентов, вступающих в реакции с определяемыми веществами. Он является основным методом контроля различных производств, а также, наряду с качественным анализом, – важнейшим методом исследования.

Методики количественного анализа характеризуются, прежде всего, рабочим интервалом определяемых содержаний, или динамическим диапазоном, – нижней и верхней границей определяемых содержаний. Результаты количественного анализа оцениваются методами математической статистики. Основные оценки качества количественного анализа – *правильность* и *воспроизводимость*. Часто большое значение имеют полуколичественные, обзорные методы анализа, поэтому деление на качественный и количественный анализ весьма условно. При анализе сплавов и горных пород, например из-за неравномерности распределения примесей, важна возможность анализа материала

в конкретной точке материала, т. е. *локальность* анализа. Иногда становятся важными такие характеристики как *экспрессность* и *дистанционность* – возможность проведения анализа на расстоянии.

Специфика объектов анализа приводит к делению методов анализа на определенные группы. Прежде различают *неорганический* и *органический анализ*, т. е. анализ смесей органических и неорганических соединений. Далее выделяют, например, анализ удобрений, нефтей, фармацевтических препаратов, металлов. Кроме того, необходимо понимать, что анализ в черной металлургии или анализ легких авиационных сплавов – совсем не одно и то же.

1.2. ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Значение аналитической химии определяется зависимостью свойств веществ от их качественного и количественного химического состава, а следовательно, необходимостью знать и контролировать его. Объектами анализа могут быть природные продукты или промышленные материалы неорганического либо органического происхождения, чистые соединения, металлы и сложные сплавы. Иногда необходимо выполнить анализ очень быстро, порой – на большом расстоянии. Значение аналитической химии, таким образом, определяется не только уровнем развития общества, общественной потребностью в результатах анализа, но и уровнем развития самой аналитической химии. Чем же определяется значение аналитической химии для современного общества? Ответить на этот вопрос можно с помощью примеров. Мы используем этот прием, предполагая, что всякий заинтересованный читатель вполне сможет найти нужные аналогии.

Так, одной из глобальных проблем, с которыми столкнулось человечество, стало загрязнение окружающей среды. Здесь, однако, уместно подчеркнуть, что осознанию драматичности экологической ситуации предшествовала огромная по объему работа химиков-аналитиков. Сейчас становится ясной необходимость контролировать содержание большого числа как неорганических, так и органических соединений в воздухе, почве, воде. В связи с этим возросло внимание к аналитической химии малых концентраций органических соединений.

Появилась настоятельная необходимость разрабатывать методы определения потенциально канцерогенных соединений: ароматических углеводов, аминов, азокрасителей, сильнодействующих ядовитых органических соединений, например хлорпроизводных бензодиоксана и бензофурана. Для этой цели разрабатывают методы отбора проб, концентрирования и анализа, создают специальные, оснащенные дорогостоящей техникой лаборатории.

Загрязнение окружающей среды, с одной стороны, и интенсивное использование удобрений, пестицидов, стимуляторов роста с другой, привели к настоящей необходимости контроля всей сельскохозяйственной продукции и всех пищевых продуктов. В ряде стран масштаб проведения анализа пищевых продуктов превышает масштаб аналитического контроля в такой традиционной области применения аналитической химии, как металлургия. Таким образом, знание состава окружающей среды стало в буквальном смысле слова жизненно важным. Задача контроля столь большого числа объектов и возросший в связи с этим объем работы привели к необходимости повысить эффективность аналитической службы, разрабатывать и широко внедрять автоматические методы анализа.

Следующий важный момент, характеризующий современный социальный заказ общества аналитической химии, связан с созданием полностью или частично автоматизированных химических предприятий и появившейся тенденции увеличения доли таких предприятий в общем объеме производства. Технологический процесс усложняется, и для повышения его эффективности необходим детальный контроль состава технологических потоков. Все чаще контролировать производство из лаборатории становится труднее, возникает необходимость переноса средств контроля непосредственно в цех, туда, откуда, собственно, и управляют технологическим процессом. Соответственно процесс анализа должен быть адаптирован под эти условия.

Под *анализом* в целом понимают последовательность процедур отбора пробы, транспортировки ее в лабораторию, приготовления к анализу, собственно анализа, обработки информации и передачи ее потребителю, который, опираясь на результаты анализа, принимает то или иное решение. Промышленный автоанализатор – *датчик химического состава* (ДС) – все процедуры анализа должен проводить автоматически и без участия оператора. Более того, ДС должен удовлетворять определенным требованиям и быть частью *информационно-измерительной системы* (ИИС). ДС, размещенный в цехе, должен длительное время работать без обслуживания и передавать аналитическую информацию на центральный пульт управления или непосредственно ИИС *автоматической системы управления технологическим процессом* (АСУ ТП). Для обычной аналитической лаборатории конечным продуктом ее работы является результат анализа. Выводы из результатов анализа делает потребитель информации, образно говоря, в другой комнате, на другом этаже. Для ДС, как части ИИС, результат анализа – лишь средство для оценки отклонения контролируемого динамического процесса от оптимального, и вся система в целом должна обладать способностью принимать решение, как должны быть изменены ва-

рируемые параметры для того, чтобы вернуть управляемый процесс к оптимальному режиму.

Для корректного функционирования ДС ИИС, контролирующего динамическую систему, необходимо учитывать соответствие быстродействия прибора скорости процесса. Кроме того, стоимость ДС определяет необходимое число датчиков и их месторасположение в действующей контролируемой технологической схеме. ДС должен выдерживать условия химического промышленного предприятия, например, должен быть достаточно коррозионно-устойчивым или механически прочным в условиях вибрации. Значительно более важным по сравнению с лабораторными условиями становится требование к безотказной работе ДС.

Область исследований и техники, целью которой является создание ДС ИИС контроля качества объектов исследования и АСУ ТП, быстро превращается фактически в новую область аналитической химии. Однако требования в традиционных областях применения аналитической химии, например, в горнодобывающей промышленности, в металлургии, также возросли как с точки зрения растущего объема проводимых анализов, так и их качества.

Развитие химической промышленности и техники привело к резко возросшей техногенной нагрузки на природу – экологические и техногенные катастрофы стали угрожать жизни человека как вида. Обострилась проблема коэволюции природы и человека в рамках концепции устойчивого развития общества. В этой связи аналитическая химия приобретает особое значение, так как именно с помощью методов химического анализа необходимо контролировать состав и исходного сырья, и продукции, и отходов. Поэтому экология как наука, как жизненная позиция стала активно внедряться в общественное сознание уже на этапе школы, а преподавание экологии естественно влечет за собой рассмотрение многих аспектов аналитической химии, прежде всего – химического анализа и химической аналитики.

1.3. РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ПОДГОТОВКЕ ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА

Есть определенная взаимосвязь между теоретическими положениями аналитической химии, методами анализа и конкретными объектами анализа. Именно поэтому учебники по аналитической химии для металлургов, фармацевтов или технологов-текстильщиков различаются.

Данная книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей, т. е. будущих химиков. В этом случае курс аналитиче-

ской химии играет двоякую роль. С одной стороны, студенты должны познакомиться с основными понятиями и методами аналитической химии. С другой стороны, курс аналитической химии играет важную роль в общехимической подготовке студентов. Так как методы аналитической химии основаны на использовании химических равновесий, которые изучаются в различных областях химии и являются основой при разработке технологий химических процессов, в учебнике подробно рассмотрены равновесия осадок—раствор, разобраны понятия кислот и оснований, окислителей и восстановителей, а соответственно, кислотно-основных равновесий и окислительно-восстановительных методов титрования, уделено внимание комплексным соединениям и комплексонометрическим методам. Химические равновесия в общем виде представлены в главе 2, а более подробно, как основа соответствующих методов анализа, в главах 11–15. В учебнике представлен и качественный химический анализ, роль которого очень велика в становлении химического мышления. Качество количественного химического анализа определяется такими метрологическими параметрами, как правильность и воспроизводимость (гл. 5). Эта особенность аналитической химии приводит к необходимости проведения анализа, чтобы выход продукта реакции был количественным и близким к 100%. В этом отношении оптимизация условий анализа в принципе ничем не отличается от оптимизации технологических процессов, основанных на тех же химических равновесиях, но, конечно, при оптимизации последних приходится учитывать гораздо большее число параметров. Именно поэтому курс аналитической химии в химико-технологических вузах является важнейшим элементом общехимической подготовки студентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
- Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 200 с.
- Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. Кн. 1 – 615 с.; Кн. 2 – 559 с.

- Карнов Ю. А., Гиммельфарб Ф. А., Савостин А. П.* Аналитический контроль металлургического производства: учебник для студентов, обучающихся по металлургическим специальностям. Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 2002. – 400 с.
- Крешков А. П.* Основы аналитической химии: учебник для химико-технологических вузов. Изд. 3-е перераб. и доп.: в 2 кн. Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. Кн. 1 – 471 с.; Кн. 2 – 456 с.
- Золотов Ю. А. и др.* Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2: Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. Кн. 1 – 351 с.; Кн. 2 – 494 с.
- Быкова Л. Н., Новиков А. В., Чеснокова О. Я.* Аналитическая химия: учебник для химико-технологических факультетов высших учебных заведений текстильного профиля / под ред. Л. Н. Быковой. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2002. – 411 с.
- Каттралл Р. В.* Химические сенсоры / пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Научный мир, 2000. – 143 с.
- Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры / пер. с англ. под ред. Т. М. Зиминой и В. В. Лучинина. – М.: Техносфера, 2005. – 332 с.
- Micro Total Analysis Systems: Eds. A. van den Berg, P. Bergfeld.* – Netherlands, Kluwer, 1995. – 200 p.
- Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера: пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова.* – М.: Мир, 2003. Т. 1 – 608 с.; Т. 2 – 728 с.
- Encyclopedia of Analytical Chemistry. Application, Theory and Instrumentation. V. 1–15: Ed. R. A. Meyers.* – London. UK. Wiley & Sons.

2.1. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Равновесие в системе при постоянных температуре и давлении устанавливается тогда, когда свободная энергия минимальна.

Для реакции



изменение свободной энергии в процессе превращения реагентов с активностями $a(A)$ и $a(B)$ в продукты реакции с активностями $a(C)$ и $a(D)$ равно:

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B. \quad (2.2)$$

Выражая свободную энергию одного моля вещества через активности, например для вещества А,

$$G_A = G_A^0 + RT \ln a(A), \quad (2.3)$$

получаем

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^c(C) a^d(D)}{a^a(A) a^b(B)}, \quad (2.4)$$

где

$$\Delta G^0 = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0. \quad (2.5)$$

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то величина ΔG^0 называется *стандартной энергией Гиббса* и является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно в том направлении, как она записана; при $\Delta G > 0$ реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении; если $\Delta G = 0$, система находится в равновесии. При равновесии уравнение (2.4) принимает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^T, \quad (2.6)$$

где $K^T = a^c(C) a^d(D) / [a^a(A) a^b(B)]$ – термодинамическая константа равновесия.

Основой для расчета равновесий в растворах является закон действия масс (ЗДМ). Отклонение от ЗДМ зависит не только от концентрации (c), но и от зарядов ионов, находящихся в растворе. Для учета влияния этих факторов вводят понятие *ионной силы раствора* I , определяемой равенством

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2.$$

Например, для 0,1М-го раствора CaCl_2 ионная сила раствора равна

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2) = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Среднеионный коэффициент активности (коэффициент активности отдельного иона определить нельзя, так как нельзя приготовить раствор только катиона или аниона) зависит от зарядов ионов (z) и ионной силы раствора. Дебаем и Хюккелем было предложено уравнение, связывающее эти величины:

$$-\lg \gamma_{\pm} = Az_i^2 \sqrt{I}. \quad (2.7)$$

Величина A зависит от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя.

Закон (2.7) достаточно хорошо выполняется для растворов, ионная сила которых не превышает 10^{-3} моль/л. При большей ионной силе раствора вплоть до 10^{-2} моль/л пользуются расширенным уравнением Дебая–Хюккеля

$$-\lg \gamma_{\pm} = Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}), \quad (2.8)$$

где B – величина, зависящая от расстояния между ионами; a – минимальное расстояние между ионами противоположного знака в растворе.

В условиях, когда $I > 10^{-1}$ моль/л, значительно уменьшается число молекул растворителя, образующих сольватную оболочку (в водных растворах – гидратную). При этом характер взаимодействия значительно усложняется, и в этом случае вышеприведенные варианты уравнения Дебая–Хюккеля применять нельзя.

Если в системе имеются только электростатические взаимодействия (ион-ионное, ион-дипольное, диполь-дипольное), активность компонентов связана с их концентрацией:

$$a(i) = [i] \gamma(i), \quad (2.9)$$

где $[i]$ – равновесная концентрация компонента i ; $\gamma(i)$ – коэффициент активности.

Константу равновесия реакций, выраженную через равновесные концентрации реагирующих веществ и исходных продуктов, называют *концентрационной* (K_c):

$$K_c = [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b). \quad (2.10)$$

Этот параметр служит мерой полноты протекания реакции в данном направлении. Чем больше значение константы равновесия, тем полнее реакция сдвинута вправо, а малые значения K_c свидетельствуют, что в системе концентрации С и D незначительны [см. уравнение (2.1)]. Константа равновесия зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Компоненты реакции (2.1) могут принимать участие и в других реакциях – так называемых *конкурирующих* (побочных) реакциях по отношению к целевой. Наиболее типичными побочными реакциями могут быть реакции протонирования лигандов, которые представляют собой слабые кислоты, реакции образования гидроксокомплексов для катионов-комплексобразователей. В реальных многокомпонентных системах элементы присутствуют в нескольких формах, находящихся в равновесии.

Форма существования элемента в растворе определяется его природой, природой растворителя, ионным составом системы в целом (кислотностью, наличием лигандов), а также температурой, давлением и т. д. Взаимосвязь концентрации одной из форм с общим содержанием компонента во всех формах (аналитической или общей концентрацией) описывается с помощью *коэффициента побочной реакции*. В реакции (2.1) компонент В может участвовать в параллельно идущей реакции, и в этом случае его равновесная концентрация будет равна

$$[B] = c(B)/\alpha(B), \quad (2.11)$$

где $c(B)$ – концентрация компонента В, $\alpha(B)$ – коэффициент побочной (конкурирующей) реакции, зависящий от константы протонирования, комплексообразования.

Так, для общего случая участия компонента В в реакции протонирования коэффициент побочной реакции будет определяться выражением

$$\alpha(BH) = 1 + K_{H_1}^{-1}[H^+] + K_{H_1}^{-1}K_{H_2}^{-1}[H^+]^2 + K_{H_1}^{-1}K_{H_2}^{-1}K_{H_3}^{-1}[H^+]^3 + \dots, \quad (2.12)$$

где K_{H_1} , K_{H_2} , K_{H_3} , ... – константы протонирования компонента В.

Активность компонента В будет равна

$$a(B) = c(B) \gamma(B)/\alpha(B). \quad (2.13)$$

Уравнение (2.10) в общем случае примет вид

$$K^{\text{усл}} = c^c(\text{C}) c^d(\text{D}) \alpha^a(\text{A}) \alpha^b(\text{B}) / [\alpha^c(\text{C}) \alpha^d(\text{D}) c^a(\text{A}) c^b(\text{B})] = \\ = c^c(\text{C}) c^d(\text{D}) / [c^a(\text{A}) c^b(\text{B})] [\alpha^a(\text{A}) \alpha^b(\text{B})] / [\alpha^c(\text{C}) \alpha^d(\text{D})]. \quad (2.14)$$

Константу $K^{\text{усл}}$, учитывающую побочные (конкурирующие) реакции, называют *условной константой равновесия*. Она связана с концентрационной K_c и термодинамической K^T константами равновесия следующими выражениями:

$$K^{\text{усл}} = K_c k; \\ K^{\text{усл}} = K^T \frac{\gamma^c(\text{C}) \gamma^d(\text{D})}{\gamma^a(\text{A}) \gamma^b(\text{B})} k,$$

где $k = \alpha^a(\text{A}) \alpha^b(\text{B}) / [\alpha^d(\text{D}) \alpha^c(\text{C})]$.

Вычисления, проведенные на основании величин K^T , дают значение активностей компонентов, участвующих в данном равновесии; вычисления, основанные на использовании величин K_c , дают значение равновесной концентрации компонентов, а основанные на $K^{\text{усл}}$, – значения аналитической концентрации компонента во всех его формах. С помощью этих констант характеризуются все виды равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

2.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

На практике наиболее часто имеют дело с *протолитическими равновесиями*, т.е. реакциями, связанными с переносом протона (реакции нейтрализации, гидролиза и диссоциации).

Для рассмотрения протолитических равновесий коротко остановимся на теории кислот и оснований*. Эта классическая теория была разработана в конце XIX в. А. С. Аррениусом. В ее основе лежит представление об электролитической диссоциации вещества в водных растворах.

В 1923 г. Брэнстед и Лоури предложили *протолитическую теорию кислот и оснований*, согласно которой к кислотам относят вещества, способные диссоциировать с образованием протонов, а к основаниям – вещества, способные присоединять протоны.

В 1923 г. была создана также *электронная теория Льюиса*, согласно которой кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи с последующей ионизацией и диссоциацией образовавшегося соединения в соответствующем растворителе.

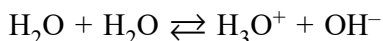
* Подробно теории кислот и оснований рассматриваются в гл. 13.

2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов

Теория Брёнстеда–Лоури описывает сравнительно меньшее число веществ, чем, например, теория Льюиса, однако удобнее для расчетов и сравнения силы кислот и оснований воспользоваться именно ей. Последняя находит широкое применение в практике аналитической химии и будет рассмотрена нами ниже.

Теория Брёнстеда–Лоури определяет кислоты и основания согласно их поведению по отношению к протону: кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона. Кислоты и основания объединяются под общим названием *протолиты*, а их взаимодействие называют *протолитическим равновесием*. В протолитических реакциях может принимать участие амфипротный растворитель.

Автопротолиз – самоионизация растворителя, молекулы которого проявляют свойства и кислоты, и основания. Например, константа равновесия процесса автопротолиза воды



может быть выражена как

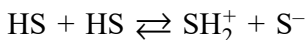
$$K = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)/a(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.15)$$

Так как равновесные значения $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ и $a(\text{OH}^-)$ очень малы, можно считать, что на активность H_2O практически не влияет присутствие незначительного количества ионов H_3O^+ и OH^- и она равна активности чистого растворителя. Тогда уравнение (2.15) примет вид

$$K_{\text{W}} = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-),$$

где K_{W} – константа автопротолиза воды, или ионное произведение. При 25 °C $K_{\text{W}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

В общем виде для растворителя HS



константа автопротолиза (K_{S})

$$K_{\text{S}} = a(\text{SH}_2^+)a(\text{S}^-).$$

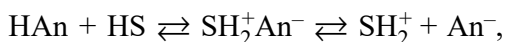
Положительно заряженная частица носит название *лиония*, отрицательно заряженная – *лиата*.

Многие растворители проявляют свойства и кислоты, и основания:



Протолит проявляет в данном растворителе свойства кислоты, если акцепторные свойства к протону выражены у него слабее, чем у растворителя, в этом случае перенос протона происходит по направлению от протолита к растворителю. И, наоборот, протолит проявляет в данном растворителе свойства основания, если акцепторные свойства к протону у него выражены сильнее, чем у растворителя; перенос протона происходит от растворителя к протолиту.

Протонный перенос осуществляется в две стадии – собственно протонный перенос с образованием ионного ассоциата и далее его диссоциация:

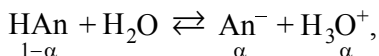


В полярных растворителях, например в воде, ионный ассоциат диссоциирует полностью. Если константа равновесия такого процесса велика ($K > 1$), кислота или основание практически полностью диссоциируют с образованием аниона и гидроксония или, соответственно, катиона и гидроксид-иона:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{Кислота}) \text{ и } [\text{OH}^-] = c(\text{Основание}).$$

В данном случае речь идет о сильных кислотах или основаниях. Более сильные кислоты, чем H_3O^+ , и более сильные основания, чем OH^- , в воде не существуют.

Когда константа равновесия диссоциации ионного ассоциата в воде мала ($K < 1$), pH таких растворов рассчитывают с использованием констант кислотности или основности. В данном случае речь идет о слабых кислотах или основаниях. При расчете следует учитывать равновесие:



где α – степень диссоциации кислоты.

С учетом концентрации кислоты c , а также

$$K = [\text{An}] [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAn}]$$

получаем:

$$K_a = c^2 \alpha^2 / [c(1 - \alpha)].$$

Если учесть, что величина α мала, то

$$K_a = c^2 \alpha^2 / c = c \alpha^2,$$

откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \alpha \text{ или } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c}.$$

В случае, когда приближением $c(1 - \alpha) \approx c$ пользоваться нельзя, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ расчет ведут следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha^2 c + K_a \alpha - K_a &= 0, \\ \alpha &= \left(-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c} \right) / 2c, \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \alpha c = \left(-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c} \right) / 2.\end{aligned}$$

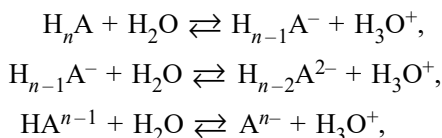
Пример 2.1. При какой концентрации HCl pH раствора будет равным pH 0,08М-го раствора уксусной кислоты? $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

►
$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = 1,18 \cdot 10^{-3}, \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,18 \cdot 10^{-3}) = 2,93.\end{aligned}$$

В случае HCl (сильной кислоты)

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= c(\text{HCl}), \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,93, \\ c(\text{HCl}) &= 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ М. } \blacksquare\end{aligned}$$

Диссоциацию многоосновной кислоты H_nA в водном растворе можно представить последовательно протекающими стадиями:



поэтому раствор содержит набор частиц различных форм.

Для простоты рассмотрим трехосновную кислоту H_3PO_4 , которая диссоциирует в три стадии:

$$\text{p}K_{a1} = 2,12; \text{p}K_{a2} = 7,21; \text{p}K_{a3} = 12,38 \quad (\text{p}K_a = -\lg K_a).$$

Последующая константа составляет $1/_{100000}$ от предыдущей. Эта закономерность является общей для тех кислородсодержащих кислот, у которых все группы $-\text{OH}$ связаны с одним и тем же атомом.

Учитывая условия равновесий

$$\begin{aligned}[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4], \\ [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] &= K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-], \\ [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] &= K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}],\end{aligned}$$

и материального баланса для фосфат-ионов,

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{H}_3\text{PO}_4),$$

где $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ – аналитическая концентрация фосфорной кислоты.

Выразим долю заданной формы кислоты, присутствующей в растворе, в виде отношений:

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= [\text{H}_3\text{PO}_4] / c(\text{H}_3\text{PO}_4), \\ \alpha_2 &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} / [\text{H}^+], \\ \alpha_1 &= [\text{HPO}_4^{2-}] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} K_{a2} / [\text{H}^+]^2, \\ \alpha_0 &= [\text{PO}_4^{3-}] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} K_{a2} K_{a3} / [\text{H}^+]^3,\end{aligned}$$

где α_0 – доля полностью депротонированной H_3PO_4 , т. е. доля PO_4^{3-} ; α_1 – доля формы HPO_4^{2-} ; α_2 – H_2PO_4^- ; α_3 – H_3PO_4 .

Доли отдельных форм связаны условием

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1.$$

Доля любой формы, полученной при протолизе H_3PO_4 , зависит от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и, следовательно, от pH раствора, а также от соответствующих констант протолиза K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} . Графическое изображение зависимости α_0 , α_1 , α_2 , α_3 от pH называют *распределительной диаграммой* (рис. 2.1).

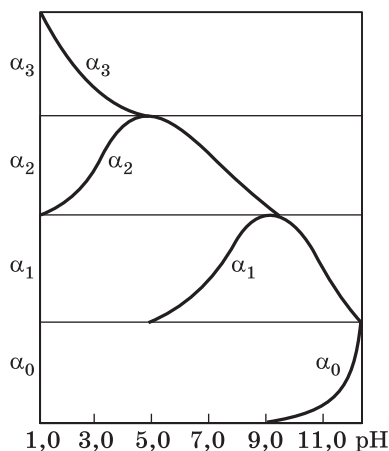


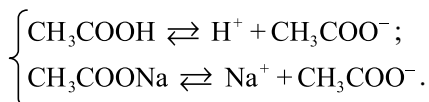
Рис. 2.1. Распределительная диаграмма H_3PO_4

Распределительная диаграмма показывает, что при любом значении pH существуют практически только две формы, а содержание остальных незначительно.

2.2.2. Буферные растворы

Очень часто для успешного проведения реакций, в процессе которых выделяются или расходуются ионы H^+ , необходимо не только создать нужное значение pH реакционной среды, но и поддерживать его постоянным в течение реакции. Это достигается, если реакцию проводить в *буферном растворе* – относительно концентрированном растворе слабой кислоты и сопряженного с ней основания. Если в результате реакции выделяются H^+ -ионы, то они реагируют с основанием, увеличивая тем самым количество сопряженной кислоты. Если же ионы водорода поглощаются в течение реакции, то количество их восполняется за счет диссоциации слабой кислоты.

В качестве примера рассмотрим ацетатную буферную смесь, состоящую из слабой уксусной кислоты CH_3COOH и сопряженного основания CH_3COONa :



Добавление к буферному раствору щелочи приведет к связыванию H^+ -ионов и ионизации новых порций молекул уксусной кислоты, что восстановит состояние исходной буферной системы. Добавление кислоты приведет к связыванию ацетат-ионов, полученных в результате ионизации соли, в молекулу слабого электролита – уксусную кислоту.

Можно привести еще несколько примеров буферных растворов: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$. В последних случаях буферные растворы образованы смесями солей. Роль слабых кислот выполняют соли NaHCO_3 и KH_2PO_4 , а сопряженных оснований – соответственно CO_3^{2-} - и HPO_4^{2-} -ионы.

Используя принципы электронейтральности и материального баланса, выведем формулу для расчета $[\text{H}^+]$ буферного раствора. В случае смеси слабой кислоты HAn и ее соли KtAn [соответственно с концентрациями $c(\text{HAn})$ и $c(\text{KtAn})$] система описывается следующими уравнениями с пятью неизвестными:

$$[\text{H}^+] [\text{An}^-] = K_a [\text{HAn}], \quad (2.16)$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w, \quad (2.17)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Kt}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{An}^-], \quad (2.18)$$

$$[\text{HAn}] + [\text{An}^-] = c(\text{HAn}) + c(\text{KtAn}), \quad (2.19)$$

$$[\text{Kt}^+] = c(\text{KtAn}), \quad (2.20)$$

где K_a – константа диссоциации кислоты; K_w – ионное произведение воды.

Подставляя уравнение (2.20) в (2.18) и суммируя результат с уравнением (2.19), получаем:

$$[\text{H}^+] + [\text{HAn}] = c(\text{HAn}) + [\text{OH}^-]. \quad (2.21)$$

Формула для расчета pH буферного раствора получается, если допустить, что величины $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ малы по сравнению с $c(\text{HAn})$ и $c(\text{KtAn})$. Тогда из уравнения (2.21) и (2.19) имеем:

$$[\text{An}^-] = c(\text{KtAn}), \quad (2.22)$$

$$[\text{HAn}] = c(\text{HAn}). \quad (2.23)$$

Подстановка условий (2.22) и (2.23) в уравнение (2.16) дает:

$$[\text{H}^+] = K_a c(\text{HAn}) / c(\text{KtAn}). \quad (2.24)$$

Уравнение (2.24) не выполняется в тех случаях, когда кислота является либо слишком сильной (нельзя пренебречь $[\text{H}^+]$), либо слишком слабой (нельзя пренебречь $[\text{OH}^-]$).

Буферные растворы, применяемые на практике, должны отвечать условиям, при которых выполняется уравнение (2.24). Буферную систему, как правило, выбирают так, чтобы концентрации сопряженных кислоты и основания были равны, т. е. $\text{pH} \approx \text{p}K_a$.

Выражение для расчета pH смеси слабого основания ВОН и его соли ВА можно вывести таким же образом, если учесть, что равновесные концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, получающиеся при диссоциации воды, малы по сравнению с концентрациями соли и основания:

$$[\text{OH}^-] = K_b c(\text{ВОН}) / c(\text{ВА}); \quad [\text{H}^+] = K_w c(\text{ВА}) / K_b c(\text{ВОН}). \quad (2.25)$$

Наглядным примером использования буферных растворов в анализе служит реакция обнаружения или определения ионов Mg^{2+} . В присутствии H_3PO_4 ионы Mg^{2+} будут находиться в растворе, но по мере изменения (уменьшения) концентрации ионов H_3O^+ начнут выпадать аморфные трудно идентифицируемые осадки – соединения магния разного состава: MgHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. С помощью буферного раствора (водный раствор аммиака + NH_4Cl , $\text{pH} = 9$) создают такую среду, что ионы магния в присутствии фосфат-ионов образуют кристаллический осадок определенного состава MgNH_4PO_4 .

Следует отметить два характерных свойства буферных растворов. Во-первых, pH буферного раствора остается практически постоянным в результате добавления к буферному раствору умеренных количеств

сильной кислоты или щелочи. Во-вторых, рН буферных растворов не меняется при разбавлении водой.

Для описания свойств буферных растворов важны следующие характеристики.

1. Уровень рН – значение рН, вблизи которого рН остается относительно постоянным; уровень рН, очевидно, определяется pK_a слабой кислоты или pK_b слабого основания, входящих в буферную систему. Так, ацетатный буферный раствор поддерживает постоянным рН вблизи значения pK_a (CH_3COOH), равного 4,74.

2. Область буферирования – интервал рН, в котором рН остается постоянным. Область буферирования рН зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного основания. Обычно буферные растворы готовят так, чтобы соотношение кислоты и основания менялось от 10 до 90% содержания одного из компонентов. В этом случае

$$pH_1 = pK_a - \lg (0,1/0,9) = pK_a - (-0,95) = pK_a + 0,95;$$

$$pH_2 = pK_a - \lg (0,9/0,1) = pK_a - 0,95.$$

Следовательно, область буферирования данной буферной системы равна $pK_a \pm 1,0$ единиц рН.

3. Буферная емкость. Определяется количеством кислоты или щелочи, которое при добавлении к 1 л буферной смеси меняет рН на единицу. Поскольку буферная емкость π обычно меняется с изменением состава (а следовательно, с изменением рН), ее лучше выразить в дифференциальной форме:

$$\pi = db/dpH = -da/dpH,$$

da и db – число молей сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить для изменения рН на величину dpH .

Практически емкость буферного раствора определяется числом молей эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое изменяет рН раствора на единицу (рис. 2.2). Чем больше кислоты содержит буферный раствор, тем больше основания можно добавить, прежде чем рН раствора изменится на единицу. Аналогично, чем больше концентрация буферного раствора по основанию, тем больше емкость буфера по отношению к кислоте. Буферная емкость максимальна при условии, когда концентрации компонентов равны, т. е. при $pH = pK_a$, и зависит от общей концентрации буферного раствора; она тем больше, чем больше эта концентрация. Следует учитывать, что уровень рН не зависит от концентрации, а емкость – зависит.

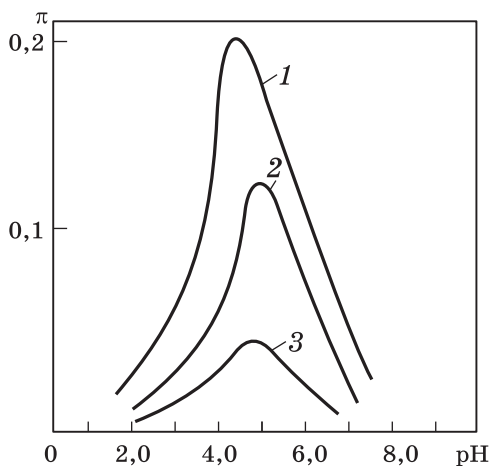


Рис. 2.2. Зависимость емкости ацетатного буферного раствора от pH при разной концентрации раствора:

1 – $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,4$ моль/л; 2 – $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,2$ моль/л; 3 – $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1$ моль/л

Приведем примеры расчетов pH при использовании буферных растворов.

Пример 2.2. Какой объем 0,1М-го раствора NH_4Cl надо добавить к 50 мл 0,1М-го раствора аммиака, чтобы получился буферный раствор с $\text{pH} = 9,3$?

► Рассчитаем pH по формуле:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (K_{\text{W}}/[\text{OH}^-]),$$

$$[\text{OH}^-] = K_b c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl}),$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{доб}}/(V_0 + V_{\text{доб}}),$$

где $c_0(\text{NH}_4\text{Cl})$ – концентрация добавленной соли; V_0 – исходный объем NH_4OH ; $V_{\text{доб}}$ – добавленный объем раствора соли.

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = c_0(\text{NH}_4\text{OH}) V_0/(V_0 + V_{\text{доб}}),$$

где $c_0(\text{NH}_4\text{OH})$ – концентрация исходного раствора NH_4OH .

$$[\text{OH}^-] = K_b c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl}) = K_b c_0(\text{NH}_4\text{OH}) V_0/(c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{доб}}),$$

$$V_{\text{доб}} = K_b c_0(\text{NH}_4\text{OH}) V_0/([\text{OH}^-] c_0(\text{NH}_4\text{Cl})).$$

Поскольку $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$,

$$V_{\text{доб}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 50/(10^{-4,7} \cdot 0,1) = 45,2 \text{ мл.} \blacksquare$$

Пример 2.3. Какое количество (г) безводного ацетата аммония надо добавить к 200 мл 0,1М-го раствора уксусной кислоты, чтобы рН полученного раствора изменился по сравнению с исходным на единицу?

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

► Рассчитаем концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в 0,1М-ном растворе уксусной кислоты по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, рН} = 2,87.$$

По условию задачи значение рН раствора должно измениться по сравнению с исходным на единицу, следовательно, новое значение рН = 3,87.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) c(\text{CH}_3\text{COOH}) / c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$$

[см. уравнение (2.24)],

$$\begin{aligned} c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) &= K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) c(\text{CH}_3\text{COOH}) / [\text{H}_3\text{O}^+] = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 / (1,34 \cdot 10^{-4}) = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Находим массу ацетата аммония:

$$g(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 200 \cdot 77 / 1000 = 0,2 \text{ г.} \blacksquare$$

Пример 2.4. Определить рН раствора, полученного после растворения 27 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 12 г NaH_2PO_4 в 1 л воды.

► В данном случае NaH_2PO_4 выступает как кислота:

$$K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,62 \cdot 10^{-7}.$$

Концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) / c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}),$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 12 / M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 27 / M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 / 0,1 = 1,62 \cdot 10^{-7}, \text{ рН} = 6,8. \blacksquare$$

2.2.3. Неводные растворители

Неводные растворители и смешанные растворители на их основе широко применяют в практике аналитической химии. Свойства раство-

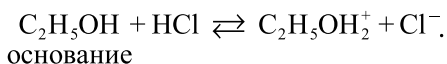
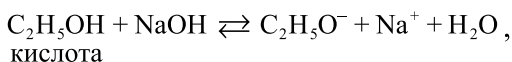
рителя существенно влияют на растворимость вещества, его кислотно-основные свойства и кислотно-основные равновесия в растворе. Одно и то же соединение в зависимости от применяемого растворителя может быть: а) кислотой, основанием, амфотерным или нейтральным соединением; б) сильным или слабым электролитом.

Предложено несколько систем классификации растворителей по их физическим или химическим свойствам. В аналитической химии в практике кислотно-основного титрования используют классификацию, основанную на кислотно-основных свойствах растворителей. В соответствии с теорией Брэнстеда–Лоури различают апротонные и протонные растворители.

Молекулы *апротонных растворителей* не диссоциируют и неспособны быть донорами или акцепторами протонов. К ним относят ароматические и алифатические углеводороды (бензол, гексан и др.), галогеналканы (хлороформ, тетрагидрид углерода) и др. Эти растворители практически не участвуют в реакциях кислотно-основного взаимодействия с растворенным веществом, в них нельзя титровать соединения с низкой кислотностью или основностью. Диэлектрическая проницаемость их значительно ниже, чем у воды.

Молекулы *протонных растворителей* способны отдавать или присоединять протоны. Протонные растворители принимают непосредственное участие в кислотно-основном взаимодействии с растворенным веществом и делятся на три группы: амфипротные, протогенные и протофильные.

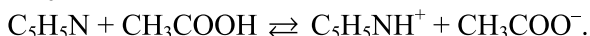
Амфипротные растворители обладают как кислотными, так и основными свойствами, т. е. молекулы их способны как отдавать, так и присоединять протоны. Наиболее типичными амфипротными растворителями являются вода, а также одно- и многоосновные спирты и другие органические растворители:



Амфипротные растворители применяют для титрования веществ как кислотного, так и основного характера.

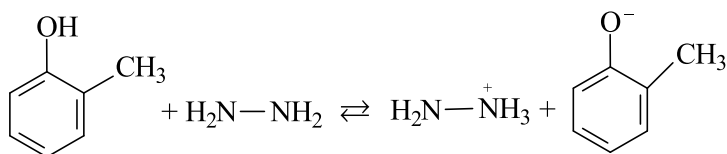
Протогенные растворители отличаются ярко выраженными протонодонорными свойствами. К протогенным растворителям относят карбоновые кислоты (уксусную, муравьиную и др.), серную кислоту и др. Протогенные растворители усиливают основные свойства соединений. Например, в среде безводной уксусной кислоты такое слабое

в воде основание, как пиридин ($K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$), является основанием средней силы ($K_b = 3,5 \cdot 10^{-5}$):



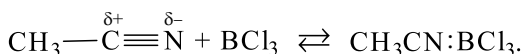
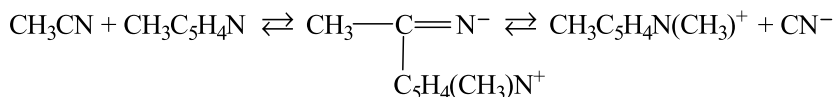
Растворители этого класса применяют для титрования веществ основного характера.

Протофильные растворители обладают ярко выраженными протоноакцепторными свойствами. К протофильным растворителям относятся жидкий аммиак, пиридин, гидразин, амины и др. Например, такая слабая в воде кислота, как *о*-крезол ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-11}$), в среде гидразина является кислотой средней силы ($K_a = 10^{-4}$):



Эту группу растворителей применяют для титрования веществ кислотного характера.

Предложенная Паркером классификация растворителей основана на специфическом взаимодействии растворителя с растворенным веществом. При этом различают дипольные апротонные, дипольные протонные и апольные апротонные растворители. Дипольные апротонные растворители – это растворители с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 15$) и большими дипольными моментами ($\mu > 2,5$ Д), для них характерно отсутствие атомов водорода для образования водородных связей. К этой группе растворителей относят кетоны, нитрилы, диметилсульфоксид, диметилформамид и др. Ацетонитрил, например, проявляет кислотные свойства по отношению к такому слабому в воде основанию, как α -пиколлин ($K_b = 9,3 \cdot 10^{-9}$), и основные свойства по отношению к кислотам Льюиса. Кислотно-основные свойства ацетонитрила связаны с полярным характером его молекул:



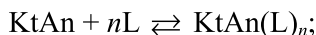
Молекулы дипольных протонных растворителей (муравьиная, серная кислоты, спирты, вода и др.) содержат атомы водорода, связанные с электроотрицательными атомами (O, S, N), и способны к об-

разованию водородных связей с акцепторами протонов. Они обладают высокой диэлектрической проницаемостью, за исключением ряда кислот.

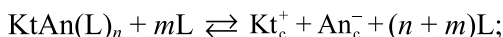
К аполярным апротонным растворителям относят углеводороды, их галогенпроизводные, сероуглерод и др. Это растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 15$) и небольшими дипольными моментами ($\mu < 2$ Д). Взаимодействие их с растворенным веществом обусловлено неспецифическими силами.

Процесс взаимодействия растворителя L с растворенным веществом KtAn сложен и приводит к образованию большого количества разнообразных частиц. В соответствии со схемой, предложенной Измайловым, в растворе могут протекать следующие основные процессы:

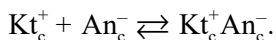
- образование продукта присоединения



- диссоциация продукта присоединения на сольватированные ионы



- образование ассоциатов (ионных пар)

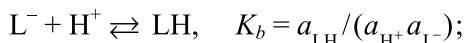


Из свойств растворителей, существенно влияющих на кислотно-основные свойства растворенных веществ и, следовательно, определяющих условия кислотно-основного титрования, наиболее важными являются их кислотно-основные свойства, которые характеризуются следующими константами:

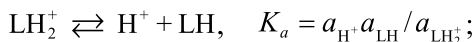
- константой кислотности растворителя LH



- константой основности ионов лиата L^- растворителя



- константой кислотности ионов лиония LH_2^+ растворителя



- константой основности растворителя LH



Кислотность растворителя, согласно Измайлову, определяется средством сольватированных ионов лиата к протону и характеризуется про-

тонодонорными свойствами растворителя. Основность растворителя, в свою очередь, характеризуется его протоноакцепторными свойствами и определяется энергией сольватации протона.

При оценке кислотности неводных растворов возникает необходимость сравнения кислотности различных веществ в одном и том же неводном растворителе, а также сравнения кислотности растворов веществ в разных растворителях. Несмотря на трудности проведения абсолютных измерений и сравнения значений, полученных в различных растворителях, концепцию рН можно формально перевести на неводные растворители.

Рассмотрим диссоциацию растворителя LH:



Ионное произведение и значение рН для него, соответственно, определяются следующими выражениями:

$$a_{\text{LH}_2^+} a_{\text{L}^-} = K_{\text{LH}},$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{LH}_2^+} = \lg a_{\text{L}^-} - \lg K_{\text{LH}}.$$

Тогда рН растворителя в точке нейтральности (pH_p) определяется соотношением

$$\text{pH}_p = -1/2 \lg K_{\text{LH}}.$$

Для оценки кислотности неводных растворов Измайловым предложена шкала pH_p , специфичная для данного растворителя, и шкала рА, универсальная для всех растворителей. Протяженность шкал кислотности определяется значением константы автопротолиза растворителей K_s и измеряется показателем этой константы $\text{p}K_s$ (см. разд. 13.1.3). Например, ионное произведение уксусной кислоты $\sim 10^{-13}$ моль²/л², поэтому шкала pH_p ее равна приблизительно 13 единицам, точка нейтральности находится при $\text{pH} = 6,5$. Шкала pH_p этанола составляет 19,3 единиц, точка нейтральности находится при $\text{pH} = 9,65$. Для апротонных недиссоциированных растворителей шкала pH_p , соответственно, должна быть бесконечно большой.

В отличие от шкалы pH_p шкала рА различных растворителей начинается не с нуля, а с разных значений рА (рис. 2.3). Шкала рА позволяет представить не только протяженность шкалы данного растворителя, но и ее положение по отношению к шкалам других растворителей.

Существуют также эмпирические шкалы кислотности, например шкалы потенциалов E_s . При этом мерой протяженности шкалы потенциалов данного растворителя служит скачок потенциала между потенциалом полунейтрализации и потенциалом, находящимся на располо-

женном выше скачка потенциала горизонтальном участке кривой при титровании растворов наиболее сильных в данном растворителе кислот растворами наиболее сильных оснований. Эти шкалы E_s хорошо согласуются со шкалой pA .

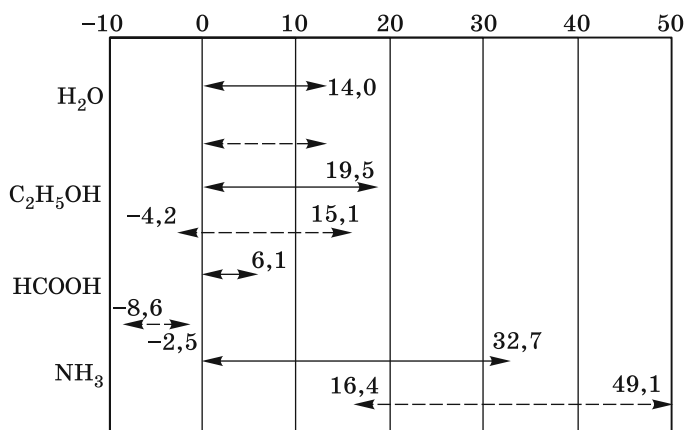


Рис. 2.3. Сопоставление шкал pH_p (сплошная) и pA (штриховая) различных растворителей

По признаку влияния на относительную силу электролитов и по способности изменять соотношение в силе электролитов различают дифференцирующие и нивелирующие растворители. К *нивелирующим* относят растворители, в среде которых уравнивается сила кислот, оснований или солей, к *дифференцирующим* – растворители, в среде которых проявляются значительные различия в силе электролитов. В зависимости от ряда факторов один и тот же растворитель может оказывать нивелирующее или дифференцирующее действие в отношении различных классов соединений. Дифференцирующее действие растворителей на электролиты обуславливается взаимодействием растворителя с электролитом, сопровождающимся образованием продуктов присоединения разной прочности. Чем более сильным акцептором протонов является растворитель, тем большим нивелирующим действием по отношению к кислотам он будет обладать. Поэтому в протофильных растворителях (например, в жидком аммиаке) значительно большее, чем в воде, число кислот будет сильным, в протогенных растворителях (уксусная кислота) многие кислоты, сильные в воде, становятся слабее.

Протогенные растворители нивелируют силу оснований и дифференцируют минеральные кислоты. Дифференцирующее действие про-

тогенного растворителя проявляется тем более отчетливо, чем ниже диэлектрическая проницаемость (ϵ), а нивелирующее действие его возрастает с ростом ϵ . Протофильные растворители нивелируют силу кислот и дифференцируют сильные основания и очень слабые кислоты. Нивелирующее действие протофильных растворителей возрастает с ростом ϵ . Амфипротные растворители проявляют дифференцирующую способность в отношении различных групп электролитов, обладающих как кислотными, так и основными свойствами.

Важной величиной при оценке дифференцирующего и нивелирующего действия растворителей является константа автопротолиза (K_s). Чем сильнее ионизирован растворитель, т. е. чем больше K_s , чем большей сольватирующей способностью в отношении растворенных веществ обладает данный растворитель, тем сильнее диссоциированы в его среде растворенные вещества и тем больше нивелированы они по силе. С уменьшением K_s увеличивается дифференцирующий эффект растворителя.

Широкое применение в практике аналитической химии неводных растворов находят также смешанные растворители. При добавлении различных соразтворителей к основному растворителю можно изменить его растворяющую способность, а также кислотно-основные свойства.

Таким образом, при выборе растворителей в качестве сред для кислотно-основного титрования необходимо учитывать: 1) растворяющую способность растворителя (или смеси растворителей); 2) величину K_s и соотношение константы автопротолиза растворителя и констант диссоциации (K_a , K_b) титруемых веществ. В случае потенциометрического титрования используют константу титрования (K_T), представляющую собой отношение констант:

$$K_T = K_s/K_a \quad \text{или} \quad K_T = K_s/K_b.$$

При переходе от одного растворителя к другому, при увеличении K_s константа диссоциации кислоты (или основания) в данной среде должна увеличиваться в большей степени, чем K_s ; при уменьшении K_s значение K_a (или K_b) не должно увеличиваться. Необходимо учитывать также положение абсолютной шкалы кислотности растворителя.

2.3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Под *комплексными соединениями* в химии понимают соединения, образованные двумя или несколькими простыми соединениями, которые могут существовать самостоятельно. При использовании столь широ-

кого определения комплексы помимо соединений металлов включают также соединения органические, например молекулярный комплекс иода с бензолом или молекулярный поверхностный комплекс иода с крахмалом – основа индикаторной реакции в иодометрии. Ниже будут рассмотрены только комплексы металлов.

2.3.1. Основные понятия

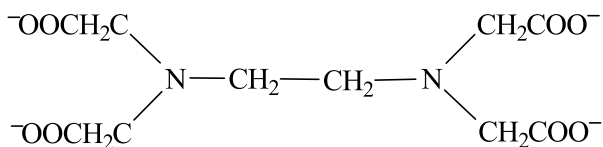
Ионы металлов в растворах, содержащих заряженные или нейтральные частицы, образуют комплексные соединения, например $[\text{FeCl}_4]^-$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Центральный атом комплекса, в нашем случае атом металла, называется *комплексобразователем*, а ион Cl^- или нейтральная молекула NH_3 , – *комплексобразующим реагентом*, лигандом или аддендом. Атом лиганда, непосредственно образующий связь с комплексобразователем, называют *донорным атомом*. Комплексы обладают характерным пространственным строением, например AgCl_2^- – линейная молекула, а в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ молекулы аммиака расположены по углам тетраэдра. Металл, центральный атом комплекса, координирует вокруг себя молекулы лигандов, поэтому комплексы металлов часто называют также координационными соединениями. Атомы лигандов непосредственно связанные с центральным атомом комплекса, образуют его внутреннюю координационную сферу с определенным числом координационных мест.

В координационной сфере иона металла располагается определенное число лигандов, это число и есть *координационное число* (КЧ) комплексобразователя. Координационные числа, в принципе, переменны и определяются природой металла и лиганда, хотя для каждого иона металла имеются характерные для него числа. Очень многие ионы металлов образуют плоские квадратные или тетраэдрические комплексы с КЧ 4 или октаэдрические комплексы с КЧ 6. Координационные числа 2, 3 и больше шести (7, 8, 9) встречаются реже. Комплексы с максимальным числом лигандов называют *координационно насыщенными*.

При написании формул простых соединений ближайшую координационную сферу выделяют квадратными скобками, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Ионы, расположенные за пределами ближайшей координационной сферы, образуют внешнюю координационную сферу. В зависимости от заряда катиона металла и лигандов комплексы могут быть нейтральными или положительно (отрицательно) заряженными ионами.

Лиганды могут занимать разное число мест в координационной сфере и обозначаются как монодентатные, например Cl^- или NH_3 ,

бидентатные, например $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, тридентатные и т. д. Примером гексадентатного лиганда может быть анион этилендиамин-тетрауксусной кислоты (ЭДТА):



ЭДТА-реагент, на использовании которого основан комплексонометрический метод титрования (см. гл. 15). При комплексообразовании с полидентатными лигандами в структуре комплексов образуются металлсодержащие циклы, такие соединения называются *хелатами*. Хелаты обычно более устойчивы по сравнению с комплексами, образованными монодентатными лигандами с такими же донорными атомами. Нейтральные хелаты металлов, образованные реагентами, способными к образованию ковалентных и координационных связей, называют *внутрикомплексными соединениями*.

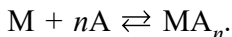
Стехиометрия комплексов типа MA_n , где М – центральный атом, комплексообразователь, содержащий в первой координационной сфере n лигандов А, является простейшей, и такие комплексы называют мооядерными комплексами с гомогенной координационной сферой. В реальных растворах стехиометрия реакций комплексообразования может быть гораздо сложнее, возможно образование полиядерных комплексов или комплексов с несколькими центральными атомами.

Комплексы могут быть образованы лигандами разного типа, такие комплексы называют *смешаннолигандными*. Иногда образуются внешнесферные комплексы. В основу изложения положена координационная теория комплексных соединений А. Вернера.

Наиболее интересной и важной особенностью комплексных соединений является то, что свойства как иона металла, так и лиганда в комплексе существенно изменяются по сравнению со свойствами свободных металла и лиганда. Иногда эти изменения разительны. Например, из раствора соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ раствором нитрата серебра осаждается только одна треть хлора. Или известно, что цианид калия является одним из сильнейших ядов, в то же время каждый химик знает, что красная кровяная соль, гексацианоферрат(III) калия (феррицианид калия) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, вполне безопасна, хотя содержит в своем составе цианидный ион.

2.3.2. Равновесия в растворах комплексов

В растворах комплексные соединения находятся в равновесии с образующими их частицами, и наиболее важной характеристикой комплекса является константа равновесия образования комплекса, или *константа устойчивости*. Общей константой устойчивости мооядерного комплекса, образованного с n лигандами, называют константу реакции его образования из иона металла M и n лигандов A :

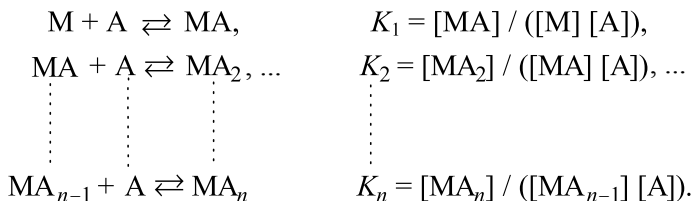


Концентрационная константа устойчивости комплекса определяется уравнением

$$\beta_n = [MA_n] / ([M] [A]^n).$$

Константа устойчивости комплекса как и константа любого химического равновесия является постоянной величиной при постоянных температуре, давлении и ионной силе раствора. Константа устойчивости может быть концентрационной, термодинамической и условной. Иногда используют обратную величину, *константу нестойкости* $K_{\text{нест}}$. По смыслу она является константой диссоциации комплекса и равна обратной величине по отношению к константе образования комплекса.

Комплексы в растворе образуются ступенчато (гипотеза о ступенчатом комплексообразовании принадлежит датскому ученому Я. Бьерруму), так что при увеличении концентрации лиганда образуется n последовательных комплексов. Каждая ступень характеризуется константой:



Используя несложные преобразования, можно показать, что

$$\begin{aligned} \beta_1 &= [MA] / ([M] [A]) = K_1, \\ \beta_2 &= [MA_2] / ([M] [A]^2) = K_1 K_2, \dots \\ \beta_n &= [MA_n] / ([M] [A]^n) = K_1 K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^n K_i. \end{aligned}$$

Или, в логарифмической форме:

$$\lg \beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \dots + \lg K_n = \sum_{i=1}^n \lg K_i.$$

Как правило, $K_1 > K_2 > K_3 \dots K_n$. Устойчивость комплексов колеблется в очень широких пределах и зависит как от природы металла и лиганда, так и от условий комплексообразования. Хелаты обычно более устойчивы по сравнению с комплексами с родственными монодентатными лигандами.

2.3.3. Устойчивость комплексов

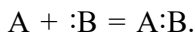
Устойчивость комплексных соединений, понимаемая как константа реакции образования комплекса в водном растворе (β_n), определяется изменением свободной энергии ΔG системы в целом (см. разд. 2.1). Поэтому константы устойчивости, определенные в водных растворах, отражают не только энергию образования химических связей и изменение энтропии при комплексообразовании, но и энергию гидратации всех компонентов реакции и таким образом могут быть сопоставлены с большим числом параметров, характеризующих катион металла, лиганд и среду. Такая ситуация затрудняет развитие теоретических количественных подходов, и для априорной оценки устойчивости комплексов металлов реально в настоящее время удастся использовать только разного типа классификационные схемы, основанные на обобщении экспериментальных данных и имеющих лучшее или худшее теоретическое обоснование. Таких схем несколько.

Ряд Ирвинга–Уильямса. Для очень большого числа систем *двухзарядный металл—комплексообразующий реагент* константы устойчивости комплексов в водных растворах изменяются в последовательности: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Такую последовательность констант называют рядом Ирвинга–Уильямса в честь ученых, впервые ее обнаруживших.

Принцип жестких и мягких кислот и оснований. Качественные и полуколичественные теории комплексообразования, основанные на обобщении большого экспериментального материала, обычно излагают в понятиях теории кислот и оснований Льюиса и принципа жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО).

Принцип ЖМКО относится к реакциям обобщенных кислот и оснований Льюиса. В данном случае под кислотами понимают акцептор электронной пары – протон, катион металла, заряженный или нейтральный комплекс металла, органическое соединение – любую частицу А, имеющую вакантную атомную или молекулярную орбиталь.

Соответственно под основанием понимают донор электронной пары – ацидологианд или сложное органическое соединение – любую частицу В, имеющую электронную пару на верхней занятой атомной или молекулярной орбитали. Взаимодействие кислот и оснований Льюиса рассматривают как процесс обобществления по крайней мере одной пары электронов:



Принцип ЖМКО основан на обобщении экспериментальных данных и представляет собой дальнейшее развитие классификации Чатта, Арланда и Дэвиса. Эти авторы проанализировали большой набор данных, характеризующих свободную энергию комплексообразования, и предложили разделить катионы металлов на две группы, «а» и «б». Для катионов группы «а» характерно снижение устойчивости комплексов в следующей последовательности лигандов: $F > Cl > Br > I$. Порядок устойчивости для катионов группы «б» меняется на обратный. Пирсон обратил внимание на то, что для катионов группы «а» характерна низкая поляризуемость, и наоборот, катионы группы «б» являются легкополяризуемыми катионами, ввел соответственно понятия «жестких» и «мягких» частиц и распространил эти понятия на любые, в том числе органические системы. Пирсон предложил разделить частицы на три группы: жесткие, мягкие и пограничные.

Жесткие кислоты: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , CH_3Sn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+} , UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+} , MoO^{3+} , $Be(CH_3)_2$, BF_3 , $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, RSO_2^+ , $ROSO_2^+$, SO_3 , I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} , RCO^+ , CO_2 , NC^+ .

Мягкие кислоты: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , Te^{4+} , Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, GaI_3 , $InCl_3$, RS^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , ICN и т. д.; тринитробензол и т. д.; хлоранил, хиноны и т. д.; тетрацианэтилен и т. д.; O , Cl , Br , I , N , RO , RO_2 и т. д.

Промежуточные кислоты: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, GaH_3 .

Жесткие основания: H_2O , OH^- , F^- , $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 .

Мягкие основания: R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3Ac , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^- .

Промежуточные основания: $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 .

Взаимодействие частиц как жестких, так и мягких прежде всего определяется их поляризуемостью, которая в свою очередь может быть связана с зарядом, размером и другими свойствами (табл. 2.1).

К жестким относят малополяризуемые частицы небольшого размера или ионного радиуса, если речь идет о металлах, и высокой степени окисления; к мягким, наоборот, — легко поляризуемые частицы большого размера с низкой или нулевой степенью окисления, если речь идет о металлах. К пограничным относят частицы с промежуточными свойствами. Принцип Пирсона утверждает, что жесткие кислоты предпочтительно взаимодействуют с жесткими основаниями, и наоборот, мягкие кислоты взаимодействуют с мягкими основаниями.

В соответствии с принципом ЖМКО все катионы металлов (кислоты Льюиса) можно разделить на следующие классы:

класс А (жесткие) — Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Ge^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{V} , Ta^{V} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , MoO^{3+} ;

класс Б (мягкие) — Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Te^{4+} ;

пограничный класс — Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .

При этом в том или ином виде учитываются сольватационные эффекты. Устойчивость комплексов для мягких металлов при изменении природы донорных атомов лигандов изменяется в последовательности: $\text{C} \approx \text{S} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$. Для жестких металлов последовательность устойчивости комплексов обратная. Учитывая положение кислорода, азота и серы в ряду донорных атомов, органические реагенты также можно разделить на жесткие и мягкие.

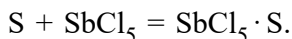
Принцип ЖМКО первоначально был обоснован как качественная схема. Однако в настоящее время имеется ряд количественных подходов, наибольшее признание получила теория Клопмана, который сопоставил свойства взаимодействующих частиц со свойствами валентных орбиталей. Опираясь на метод возмущения молекулярных орбиталей, Клопман показал, что химические реакции можно разделить на два типа: реакции, контролируемые зарядом, и орбитально-контролируемые реакции. Для контролируемых зарядом реакций должна существовать достаточно большая разница в уровнях энергии между верхней заполненной орбиталью донора и низшей свободной молекулярной орбиталью акцептора. Клопману удалось рассчитать численные параметры, характеризующие способности к комплексообразованию катионов большинства металлов.

Гораздо чаще для характеристики льюисовских кислот и оснований используют качественные или количественные характеристики реакций или продуктов реакций кислот (или оснований) с выбранным

Таблица 2.1. Свойства жестких и мягких кислот и оснований

Свойство	Кислота (акцептор электронов)		Основание (донор электронов)	
	жесткая	мягкая	жесткое	мягкое
Поляризуемость	низкая	высокая	низкая	высокая
Электроположительность	высокая	низкая	—	—
Электроотрицательность	—	—	высокая	низкая
Положительный заряд (или степень окисления)	высокий	низкий	—	—
Отрицательный заряд	—	—	высокий	низкий
Размер молекулы	малый	большой	малый	большой
Тип связи, обычно образуемый:				
кислотой	ионный, электро- статический	ковалентный	—	—
основанием	—	—	ионный, электро- статический	ковалентный
Внешние электроны кислоты	мало- или трудно- возбуждаемые	несколько, легко- возбуждаемые	—	—
Вакантные орбитали	—	—	высокая энергия, недоступные	низкая энергия, доступные

в качестве стандартного основанием (или кислотой). Например, для характеристики электронодонорных свойств сольватирующих растворителей довольно широко используют численные значения изменения энтальпии ΔH реакции растворителя S (основания Льюиса) с пентахлоридом сурьмы (кислотой Льюиса):



Численные значения ΔH этой реакции называют *донорным числом* растворителя S. В органической химии для характеристики растворителей часто используют спектроскопические характеристики самих растворителей или продуктов их реакций.

Качественные теории комплексообразования позволяют ориентироваться в большом экспериментальном материале по химии комплексообразования. Как и отмечалось выше, количественных теоретически обоснованных подходов, которые позволяли бы априори оценивать константы устойчивости комплексов металлов, пока не существует. Задача создания таких методов очень сложна и далека от своего решения. В то же время накоплен большой массив данных по константам равновесий реакций комплексообразования. Анализ этих данных позволил найти корреляционные зависимости констант устойчивости от различных параметров, характеризующих свойства центрального атома, лиганда или среды. Используя такие зависимости, обычно линейные однопараметрические, можно оценивать значения неизвестных констант на основе уже имеющихся. Особенно часто обсуждаются зависимости констант устойчивости комплексов металлов от констант диссоциации или констант протонирования органических реагентов. В пределах одного класса реагентов, кислотно-основные свойства которых изменяются за счет введения электроноактивных заместителей в молекулу, наблюдается линейная зависимость между логарифмическими значениями констант устойчивости и константами Гаммета заместителей, характеризующими их электроноактивные свойства.

2.3.4. Примеры использования комплексов в аналитической химии

Широкое использование комплексов металлов в аналитической химии как в качественном, так и в количественном анализе, определяется широкими интервалами изменения аналитически ценных свойств комплексов: устойчивости, растворимости, окраски. Особенно широко можно варьировать устойчивость комплексов. Многие свойства ком-

плексных соединений в настоящее время с бóльшим или меньшим успехом можно объяснить или хотя бы предсказать с привлечением современных теорий строения комплексов.

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитать концентрации комплекса и образующих его частиц. Константы устойчивости изменяются в очень широких пределах: от нуля (отсутствие комплексообразования) до 10^{40} – 10^{50} . Различия в устойчивости комплексов используют в любых методах, но прежде всего на этом основаны реакции маскирования и комплексонометрический метод.

Реакции маскирования («внутреннего отделения») применяют, когда надо устранить мешающее влияние того или иного иона, чаще металла. В этом случае к раствору прибавляют специальный реагент, образующий комплекс с мешающим определению металлом. Такой прием называют *маскированием*, а соответствующий реагент – *маскирующим*. Реакции маскирования очень часто используют как в качественном, так и в количественном анализе.

Для обнаружения ионов Co^{2+} , например, часто используют реакцию комплексообразования:



Комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ интенсивно-синего цвета экстрагируется органическим растворителем, например пентиловым спиртом. Однако ионы Fe^{3+} мешают определению ионов кобальта, поскольку с роданид-ионами образуется $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ – соединение, придающее раствору кроваво-красную окраску. Чтобы исключить влияние ионов железа(III), в раствор добавляют фторид аммония. Ионы Co^{2+} образуют с ионами F^- комплекс менее устойчивый, чем с ионами SCN^- , а ионы железа(III), наоборот, с ионами F^- образуют более прочное бесцветное комплексное соединение:

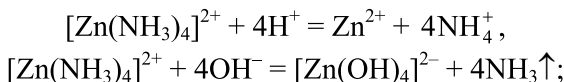


Таким образом, ионы железа(III) оказываются замаскированы и обнаружению ионов Co^{2+} реакцией с роданид-ионами не мешают. Чтобы ионы Fe^{3+} своей окраской не мешали проведению каких-либо определений, их связывают также в бесцветный комплекс с фосфат-ионами $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

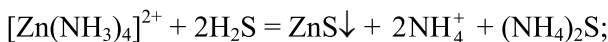
Иногда сталкиваются с обратной задачей – необходимостью разрушить комплекс (*демаскировать* металл). Разрушение комплексных соединений связано с удалением хотя бы одного из компонентов комплексного иона – лиганда или иона-комплексообразователя.

Достигнуть этого можно несколькими путями:

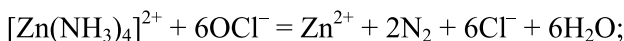
- изменением pH среды



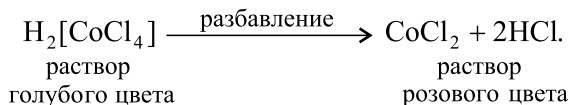
- действием осадителя



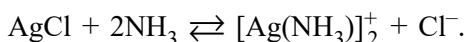
- действием окислителя



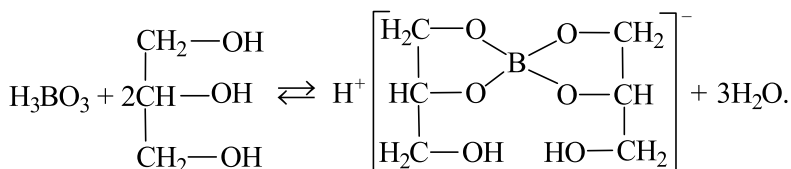
- разбавлением (изменением концентрации лиганда)



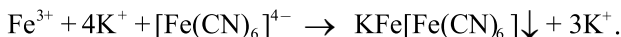
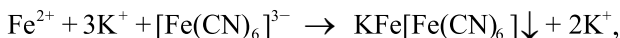
Комплексообразование применяют для перевода осадков в раствор. Например, хлорид серебра растворяется в аммиачном растворе с образованием диаммиаката серебра:



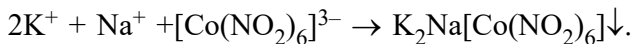
Образование комплексных соединений часто используют в косвенных титриметрических методах. Например, слабую борную кислоту H_3BO_3 ($\text{p}K_{a1} = 9,12$) с помощью реакции с глицерином (или маннитом) переводят в новую комплексную кислоту ($\text{p}K_a = 4,48$ для маннита), которую довольно просто определить титрованием с индикатором:



С образованием комплексных соединений приходится иметь дело практически во всех методах анализа, особенно в гравиметрическом и молекулярном абсорбционном анализе. Некоторые из них будут подробнее рассмотрены в соответствующих главах. Здесь только хотелось бы подчеркнуть, что в качественном анализе часто используют образование окрашенных соединений, которые представляют собой комплексные соединения. Например, для обнаружения ионов железа(II) и железа(III) применяют комплексные соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующие темно-синие осадки:

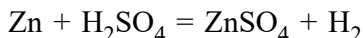


Ионы калия обнаруживают с помощью реакции образования комплексной соли, нерастворимой в воде и обладающей характерной желтой окраской:

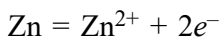


2.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

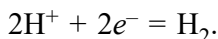
Направление химической реакции определяется стремлением системы к достижению равновесия и термодинамически выражается изменением изобарно-изотермического потенциала и электродвижущей силой (э. д. с.) гальванической ячейки. В гальванической ячейке (элементе), содержащей электролит и два электрода, замкнутые через внешнюю цепь, самопроизвольно протекает химическая реакция. Так, если в качестве электродов выбрать цинковую и платиновую пластины, помещенные в разбавленные растворы ZnSO_4 и H_2SO_4 соответственно (рис. 2.4), то в результате химического взаимодействия



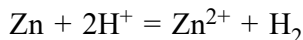
по внешней цепи протекает электрический ток. На поверхности цинкового электрода вследствие окисления



«освобождаются» электроны, которые по внешней цепи переносятся на платиновый электрод, восстанавливая ионы H^+ :



Таким образом, уравнение реакции, проходящей в ячейке,



следует рассматривать как суммарное, состоящее из двух реакций (полуреакций) в полуячейках.

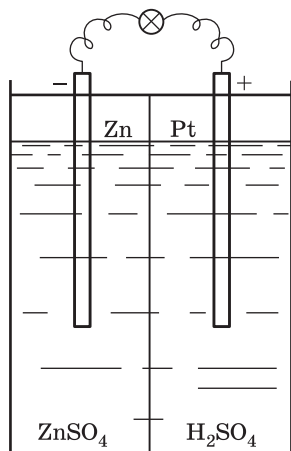


Рис. 2.4. Схематическое изображение гальванической ячейки

В соответствии с первым законом термодинамики, изменение внутренней энергии системы ΔU в результате химической реакции растворения цинка в H_2SO_4 связано с выделяющейся теплотой Q' и полезной работой A' :

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} = Q' - A'.$$

С другой стороны, ΔU определяется процессами, происходящими на электродах, вследствие чего во внешней цепи протекает электрический ток:

$$\Delta U = Q - A = Q - (A_{\text{э}} + p\Delta V).$$

Работа A в этом случае складывается из электрической работы во внешней цепи $A_{\text{э}}$ и работы, совершенной газообразным водородом против внешнего давления с учетом изменения объема системы. Термодинамически такая система необратима, и если ток в цепи достаточно велик, то из-за наличия сопротивления в ячейке будет выделяться значительное количество теплоты. Однако если во внешнюю цепь ввести источник электрического тока таким образом, чтобы создать э. д. с. противоположного направления, чем э. д. с. гальванической ячейки (ток в ячейке становится близким к нулю), ячейка будет работать в условиях, близких к обратимым. В обратимых ячейках электрохимические реакции в прямом и обратном направлениях протекают с одинаковой эффективностью. Для обратимых систем изменение свободной энергии Гиббса связано с выполнением полезной работы ($A_{\text{п}}$), которая в рассматриваемой системе равна электрической работе $A_{\text{э}}$, совершаемой ячейкой:

$$\Delta G = A_{\text{п}} = -A_{\text{макс}} + p\Delta V.$$

Электрическая работа в расчете на один моль реагентов вычисляется как

$$A_{\text{э}} = nFE,$$

где n – число электронов, отданных или принятых одним атомом или ионом; F – постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль); E – э. д. с. ячейки.

Отсюда

$$\Delta G = -nFE.$$

Для того чтобы термодинамически описать систему, в которой протекает химическая реакция, помимо температуры, давления и объема следует учесть состав системы и концентрацию находящихся в ней компонентов:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.26)$$

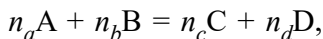
Здесь S – энтропия системы; T – температура; V – объем системы; p – давление; n_i – число молей i -го компонента; μ_i – химический потенциал i -го компонента

$$\mu_i = (dG/dn_i)_{T,p}.$$

При постоянных температуре и давлении

$$(dG)_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Если в гальванической ячейке протекает химическая реакция



то

$$(dG)_{T,p} = \mu_C dn_c + \mu_D dn_d - \mu_A dn_a - \mu_B dn_b.$$

После интегрирования, предположив, что химические потенциалы исходных веществ и продуктов постоянны,

$$dG = \mu_C n_c + \mu_D n_d - \mu_A n_a - \mu_B n_b.$$

Если учесть, что химический потенциал связан с активностью уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал индивидуального компонента в жидком состоянии; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)), после подстановки получаем:

$$\Delta G = n_c \mu_C^0 + n_d \mu_D^0 - n_a \mu_A^0 - n_b \mu_B^0 + RT \ln [a(C)^{n_c} a(D)^{n_d} / (a(A)^{n_a} a(B)^{n_b})]$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [a(C)^{n_c} a(D)^{n_d} / (a(A)^{n_a} a(B)^{n_b})], \quad (2.27)$$

где ΔG^0 – изменение энергии Гиббса для стандартного состояния.

Решая совместно уравнения (2.27) и (2.26) для обратимой гальванической ячейки, получим уравнение Нернста:

$$E = E^0 + [RT/(nF)] \ln [a(C)^{n_c} a(D)^{n_d} / (a(A)^{n_a} a(B)^{n_b})].$$

Уравнение Нернста позволяет вычислить движущую силу окислительно-восстановительной реакции по измеренной э. д. с. ячейки и рассчитать константу равновесия этой реакции.

Величина E^0 – э. д. с. при условии, что все реагенты находятся в стандартном состоянии:

$$E^0 = [RT/(nF)] \ln K.$$

Для химической реакции, протекающей в гальванической ячейке в стандартных условиях,

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

В качестве *стандартных условий* выбирают следующие: для газообразных веществ давление газа, равное $10,13 \cdot 10^4$ Па, или 1 атм (в этом случае активность газа равна его парциальному давлению); для индивидуальных твердых веществ или жидкостей активность равна единице при любой заданной температуре; для растворов электролитов – бесконечно разбавленные растворы, когда активность равна концентрации (c) и коэффициент активности равен 1: $c \rightarrow 0$, $a \rightarrow c$, $\gamma \rightarrow 1$.

Подобно тому как ΔG^0 реакции можно вычислить путем алгебраического суммирования значений ΔG^0 образования всех компонентов – участников этой реакции, так и величину E^0 можно рассчитать по разности стандартных электродных потенциалов гальванической ячейки E_i^0 . Для рассматриваемой на рис. 2.4 ячейки

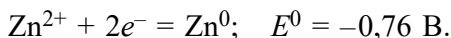
$$E^0 = E_{\text{Zn}}^0 - E_{\text{Pt}}^0.$$

Величину E_i^0 называют также *стандартным потенциалом полуреакций*, протекающих на катоде и аноде (в нашем случае на цинковом и платиновом электродах соответственно). Абсолютное значение E_i^0 измерить нельзя, так как в любой гальванической ячейке протекают две полуреакции и э. д. с. такой ячейки равна разности электродных потенциалов. Поэтому пользуются относительными величинами электродных потенциалов. Условно принимают равным нулю потенциал водородного электрода (платиновый электрод в растворе кислоты, насыщенного газообразным водородом) при 25 °С, давлении водорода 101 325 Па и при концентрации (активности) ионов водорода, равной 1 моль/л*.

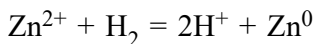
Согласно соглашению ИЮПАК (см. Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии / сост. Б. Ф. Мясоедов, Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, Е. К. Корчемная. — М.: Наука, 2004. – 158 с.), понятие *электродный потенциал* относят только к полуреакциям, записанным в форме восстановления, и знак потенциала определяется знаком электрода, на котором эта полуреакция происходит, относительно стандартного водородного электрода. Так, в гальванической ячейке, изображен-

* В дальнейшем электродный потенциал, характеризующий полуреакцию и измеренный относительно водородного электрода, а следовательно, совпадающий с э. д. с. соответствующей гальванической ячейки, будем для простоты называть потенциалом окислительно-восстановительной системы или пары (окисленная и восстановленная форма) и обозначать буквой E .

ной на рис. 2.4, цинковый электрод служит отрицательным полюсом и его электродный потенциал имеет отрицательный знак:



Отрицательный знак электродного потенциала цинка означает, что реакция



смещена влево.

Значения стандартных электродных потенциалов, измеренные относительно водородного электрода, обычно приводят в таблицах справочных руководств. По значениям стандартных электродных потенциалов можно качественно оценить направление окислительно-восстановительной реакции, глубину ее протекания. Количественная оценка возможна только на основании константы равновесия: чем она больше (чем значительнее убыль энергии Гиббса), тем полнее происходит химическое взаимодействие.

2.5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

При соприкосновении твердого вещества с растворителем вещество начинает растворяться и по установлении термодинамического равновесия образуется насыщенный раствор. В случае малорастворимого электролита в водном растворе, насыщенном относительно малорастворимого электролита, устанавливается равновесие:



Для системы, находящейся в состоянии равновесия, изменение энергии Гиббса ΔG равно нулю, т. е.

$$G(\text{раств}) - G(\text{тв}) = \Delta G = 0 \quad \text{и} \quad G(\text{раств}) = G(\text{тв}),$$

$$G^0(\text{тв}) + RT \ln a(\text{тв}) =$$

$$= mG^0(\text{M}^{n+}) + RT \ln a^m(\text{M}^{n+}) + nG^0(\text{An}^{m-}) + RT \ln a^n(\text{An}^{m-}).$$

Величина $a(\text{тв}) = 1$;

$$G^0(\text{тв}) = mG^0(\text{M}^{n+}) + nG^0(\text{An}^{m-}) = RT(\ln a^m(\text{M}^{n+}) + \ln a^n(\text{An}^{m-})),$$

$$z\Delta G^0/(RT) = \ln a^m(\text{M}^{n+}) + \ln a^n(\text{An}^{m-}),$$

где z – общее обозначение стехиометрических коэффициентов.

Взаимосвязь термодинамической константы равновесия процесса с G^0 выражается уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^T.$$

Тогда для константы равновесия рассматриваемого процесса получим выражение:

$$K^T = a^m(M^{n+}) a^n(An^{m-}) = K_S(M_m An_n), \quad (2.28)$$

где $K_S(M_m An_n)$ – *произведение растворимости*, т. е. произведение активностей ионов малорастворимого вещества $M_m An_n$ в его насыщенном растворе.

Так как $a(M^{n+}) = \gamma(M^{n+})[M^{n+}]$ и $a(An^{m-}) = \gamma(An^{m-})[An^{m-}]$, то

$$K_S(M_m An_n) = \gamma^m(M^{n+})[M^{n+}]^m \gamma^n(An^{m-})[An^{m-}]. \quad (2.29)$$

Для соединений с растворимостью S меньше 10^{-5} моль/л можно принять $a(M^{n+}) = [M^{n+}]$ и $a(An^{m-}) = [An^{m-}]$, так как $\gamma(M^{n+})$ и $\gamma(An^{m-})$ близки к единице. Тогда

$$K_S(M_m An_n) = [M^{n+}]^m [An^{m-}]^n.$$

В насыщенном растворе, находящемся над осадком, кроме ионов малорастворимого электролита существуют его недиссоциированные молекулы, и в ряде случаев могут образовываться ионные комплексы различного состава и т. д. Поэтому для описания растворимости осадков в реальных условиях целесообразно использовать *условное* произведение растворимости $K_S^{ysl}(M_m An_n)$, которое представляет собой произведение суммарных равновесных концентраций всех форм катиона и аниона осадка в его насыщенном растворе:

$$K_S^{ysl}(M_m An_n) = c^m(M^{n+}) c^n(An^{m-}). \quad (2.30)$$

В зависимости от значения констант конкурирующих равновесных реакций (гидролиза, протонирования, комплексообразования и др.) и устойчивости образуемых ими соединений, равновесная концентрация форм катиона $[M^{n+}]$ и аниона $[An^{m-}]$ всегда меньше их общей равновесной концентрации $c(M^{n+})$ и $c(An^{m-})$.

Вводя величины $\alpha(M^{n+}) = c(M^{n+})/[M^{n+}]$ и $\alpha(An^{m-}) = c(An^{m-})/[An^{m-}]$ в уравнение (2.30), получим зависимость между K_S и K_S^{ysl} .

$$K_S^{ysl}(M_m An_n) = K_S(M_m An_n) \alpha^m(M^{n+}) \alpha^n(An^{m-}), \quad (2.31)$$

где $\alpha(M^{n+})$ и $\alpha(An^{m-})$ – коэффициенты конкурирующих (побочных) реакций.

Если произведение концентраций ионов реагирующих веществ, находящихся в растворе, меньше произведения растворимости малорастворимого электролита – продукта их реакции ($[M^{n+}]^m [An^{m-}]^n < K_S(M_m An_n)$), раствор ненасыщен и осадок не выпадает. При $[M^{n+}]^m [An^{m-}]^n > K_S(M_m An_n)$ раствор пересыщен, выпадает осадок.

Зная произведение растворимости малорастворимого электролита, можно рассчитать его растворимость в воде:

$$S(M_mAn_n) = {}^{m+n}\sqrt{K_S(M_mAn_n)/(m^mn^n)}. \quad (2.32)$$

В присутствии электролитов с одноименным по отношению к осадку ионом, например An , растворимость малорастворимого электролита уменьшается:

$$S(M_mAn_n) = {}^m\sqrt{K_S(M_mAn_n)/(m^mn^n[An]^n)}. \quad (2.33)$$

В случае побочных реакций его растворимость возрастает:

$$\begin{aligned} S(M_mAn_n) &= {}^{m+n}\sqrt{K_S^{\text{усл}}(M_mAn_n)/(m^mn^n)} = \\ &= {}^{m+n}\sqrt{K_S(M_mAn_m) \alpha^m(M^{n+}) \alpha^n(An^{m-})/(m^mn^n)}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература

Карпетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 583 с.

Карпетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. – М.: Высшая школа, 1981. – 333 с.

Карпетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 632 с.

Общая и неорганическая химия: в 2 т. / *Воробьев А. Ф.* и др.: под ред. А. Ф. Воробьева. Т. 1. Теоретические основы химии. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 371 с.

Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 351 с.

Разделы 2.1, 2.2

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / пер. с англ. под ред. А. А. Пендина. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.

Ушакова Н. Н., Николаева Е. Р., Моросанова С. А. Пособие по аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 150 с.

Янсон Э. Ю., Путнинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 268 с.

Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.

Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р. Равновесия в растворах / пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1983. – 483 с.

- Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
- Крешков А. П.* Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
- Безуглый В. Д.* и др. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В. Д. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 383 с.
- Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.

Р а з д е л 2.3

- Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах / пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1983. – 483 с.
- Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования / пер. с англ. под ред. И. Н. Марова. – М.: Мир, 1973. – 349 с.
- Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / пер. с англ. О. М. Петрухина и Б. Я. Спивакова. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
- Умланд Ф., Янсен Ф., Тириг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практическое применение / пер. с нем. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1975. – 531 с.

Р а з д е л 2.4

- Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия / пер. с англ. под ред. К. В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
- Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия / пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. – М.: Химия, 1976. – 567 с.
- Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии: в 2 т. / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. Т. 1 – 479 с.; Т. 2 – 438 с.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: учебник для химико-технологических вузов. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.

3.1. ФУНКЦИОНАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ И АНАЛИТИКО-АКТИВНЫЕ ГРУППЫ

Химические методы анализа основаны на таких реакциях определяемых веществ (ионов, молекул) с химическими аналитическими реагентами, в результате которых образуются продукты реакции, обладающие теми или иными аналитическими признаками (см. также гл. 6).

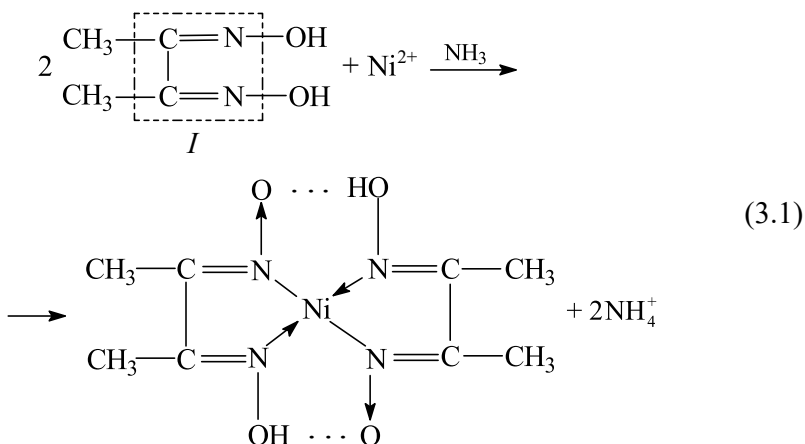
В качестве аналитических реагентов наряду с неорганическими широко используют органические соединения. Органические аналитические реагенты (ОргАР) можно классифицировать по разным признакам. В органической химии при классификации соединений по строению и химической реакционной способности считается удобным рассматривать молекулы соединений как состоящие из основной части и одной или нескольких групп, структурных фрагментов, характерных для данного класса органических соединений и определяющих его химические свойства. Например, спирты или карбоновые кислоты определяют как соединения, содержащие в своем составе гидроксильную $-\text{OH}$ или, соответственно, карбоксильную $-\text{COOH}$ группы. Такие группы называют *функциональными группами* (ФГ) или *реакционными центрами*. Функциональность химических соединений характеризуется строением и числом ФГ в молекуле.

Из большого числа возможных функциональных групп для аналитической химии особенно большое значение имеют кислотные или протонодонорные группы, например карбоксильная $-\text{COOH}$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, основные или протонаакцепторные, например аминные $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, хромофорные, например азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$, и комплексообразующие группы. В литературе по аналитической химии такие ФГ называют *функционально-аналитическими группировками* (ФАГ). Довольно часто ФАГ обладают, например, свойствами как хромофорных, так и комплексообразующих групп или комплексообразующие группы одновременно обладают кислотными и основными свойствами.

Особенно большое значение в аналитической химии имеют комплексообразующие реагенты. Возможность взаимодействия с катио-

нами металлов обусловлена присутствием в молекуле органического соединения гетероатомов (атомов-доноров электронных пар). Их роль чаще всего выполняют атомы двух первых периодов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева – N, O, P и S; реже As, Se и Te. Например, в молекуле диметилглиоксима (I) – реактива на ионы Ni^{2+} – можно выделить группировку атомов $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ с двумя атомами азота – донорами неподеленных электронных пар, которые участвуют в реакции комплексообразования.

Эта группировка повторяется во всех α -диоксимах, именно ее присутствие делает данные реагенты очень избирательными для осаждения ионов никеля и палладия. Число таких ФАГ очень велико.



При наличии нескольких функциональных групп в молекуле ОргАР их свойства оказываются взаимосвязанными. В этом случае условно за целевой группировкой, реакционная способность которой обсуждается в данном контексте, сохраняется название ФАГ. Вторую группу рассматривают как группу, влияющую на свойства ФАГ, и называют заместителем. В аналитической химии в этом случае иногда используют название *аналитико-активной группы* (ААГ). Влияние заместителя может быть обусловлено воздействием на электронное строение ФАГ или стереохимическими затруднениями, возникающими при введении объемистых заместителей в непосредственной близости к ФАГ.

Классификацию электроноактивных заместителей можно проводить по разным признакам; одна из классификаций основана на сопоставлении электронного строения матрицы органической молекулы ОргАР и самого заместителя. При этом различают три типа заместителей. К первому типу заместителей относят фрагменты органических молекул, например винил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, фенил C_6H_5- , в структуре ко-

торых, так же как и в структуре основной части молекулы, имеются двойные связи; в этом случае возможно образование системы сопряженных связей.

Ко второму типу относят электронодонорные заместители, имеющие общий вид \ddot{Y} , где \ddot{Y} – гетероатом, передающий в общую π -электронную систему одну атомную орбиталь с двумя электронами. В качестве типичных примеров можно привести $\ddot{F}-$, $\ddot{Cl}-$, $\ddot{Br}-$, гидроксильную группу $H-\ddot{O}-$, алкоксигруппу $R-\ddot{O}-$, аминогруппу $\ddot{N}H_2-$.

К третьему типу заместителей относят электроноакцепторные группы, например цианогруппу $N\equiv C-$, карбонильную группу $>C=O$, карбоксильную $-COOH$, нитрогруппу O_2N- и др.

Для количественной оценки электроноактивных и стереохимических свойств заместителей предложено большое число различных шкал. Наиболее распространены, например, константы Гаммета. В этом случае заместитель R_i характеризуют константой σ_i , определяемой соотношением

$$\sigma_i = \lg (K_i/K_H),$$

где K_i , K_H – константы диссоциации замещенной и незамещенной исходной бензойной кислоты, выбранной Гамметом в качестве стандарта.

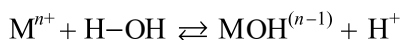
Для характеристики электроноактивных заместителей также широко используют их групповые электроотрицательности. Эффективность введения ААГ зависит от ее электроотрицательности и положения в структуре реагента по отношению к ФАГ. Механизм влияния объясняется изменением электронной плотности на донорных атомах ФАГ или изменением стереохимии реакции.

Важнейшей характеристикой комплексообразующих ОргАР является *избирательность реакций*. Количественно избирательность реакций оценивается отношением констант устойчивости комплексов соответствующих металлов. Устойчивость комплексов металлов с органическими реагентами, так же как и комплексов с неорганическими лигандами, определяется природой металлов и донорных атомов лигандов (см. разд. 2.3.3), и как качественные, так и полуколичественные методы оценки устойчивости комплексов с неорганическими лигандами применимы и для оценки образования и устойчивости комплексов металлов с ОргАР. Что же касается корреляционных методов, то эти методы в целом используются в органической химии гораздо чаще по сравнению с неорганической. Первоначально корреляционные методы анализа были разработаны в рамках физической органической химии, основаны они на принципе линейных соотношений свободных энер-

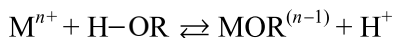
гий. Из упоминаемых в разд. 2.3.3 корреляционных зависимостей особенно часто используют зависимость константы устойчивости или связанное с выходом комплексного соединения аналитическое свойство системы – полноту осаждения, интенсивность окраски – от константы диссоциации или константы протонирования реагента. Характерной особенностью комплексов с органическими лигандами является зависимость их устойчивости от числа членов металлсодержащего цикла. Обычно наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы (правило Чугаева).

Для оценки относительной устойчивости комплексов рекомендуется также гипотеза аналогий, которая утверждает, что имеется соответствие между областью рН образования комплексов с монодентатными лигандами и комплексов с органическими реагентами с теми же донорными атомами, т. е. в сопоставлении реакций ОргАР с ионами металлов с реакциями этих ионов с водой, сероводородом и аммиаком.

Аналогия с реакциями гидролиза предполагает, что между реакциями гидролиза



и комплексообразования ионов металлов с гидроксилсодержащими реагентами $H-OR$

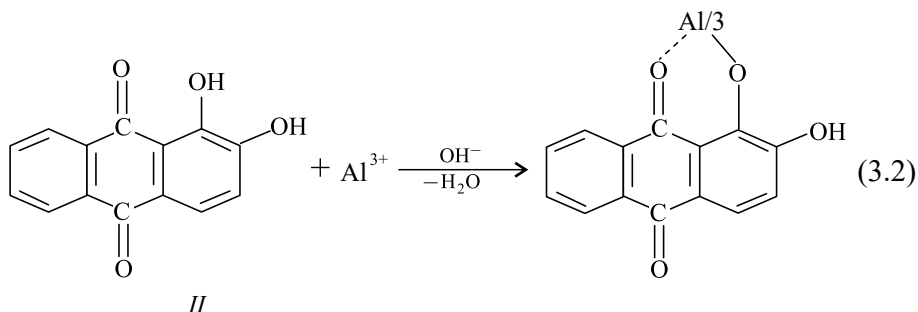


существует определенная аналогия, так как в обоих случаях взаимодействие определяется образованием связи $M-O$. Следовательно, взаимодействие ионов металлов с реагентами типа $R-SH$ и $R-NH-$ можно сопоставить с реакциями взаимодействия с сероводородом и аммиаком соответственно. Гипотеза аналогий позволяет *априори* оценить условия и свойства комплексов металлов с реагентами в зависимости от природы донорных атомов, а также селективность аналитических реакций.

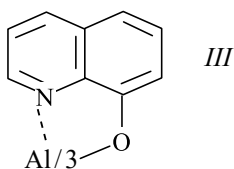
В современной аналитической химии органические реагенты широко используют как для разделения, так и определения веществ. Методы анализа основаны на различных химических аналитических реакциях; в гравиметрических методах анализа используют реакции осаждения малорастворимых соединений комплексов и солей, для фотометрических методов анализа необходимо присутствие в определяемой молекуле хромофорных групп, комплексонометрические методы титрования полностью основаны на реакциях комплексообразования.

3.2. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Реакции осаждения широко используют в качественном и количественном химическом анализе (см. также гл. 6 и разд. 11.2). Наиболее часто, по крайней мере в неорганическом анализе, используют реакции комплексообразования. Так, для обнаружения ионов Al^{3+} применяют ализарин (*II*), ФАГ которого – сочетание карбонильной и гидроксильной групп. Большое количество катионов способно с ализарином образовывать нерастворимые в воде комплексные соединения (так называемые *ализариновые лаки*), однако, только ализариновый лак алюминия нерастворим в уксусной кислоте, что соответствует низкому значению рН образования гидроксида алюминия.

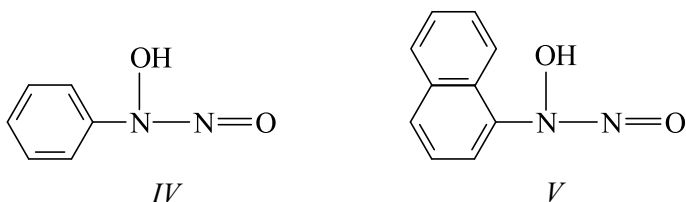


Для количественного определения алюминия используют осаждение его 8-гидроксихинолином НОкс (*III*). ФАГ в НОкс является группировка атомов $\text{=N}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$. Растворимость оксихинолината алюминия $\text{Al}(\text{Окс})_3$ в воде достаточно мала, а для получения гравиметрической формы осадок отфильтровывают и сушат при 110 °С. Молекулярная масса $\text{Al}(\text{Окс})_3$ больше молекулярной массы оксида алюминия, поэтому гравиметрической фактор (см. разд. 11.2) в этом случае благоприятнее.



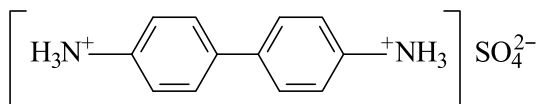
Растворимость органических хелатообразующих реагентов в воде определяется гидрофильными свойствами ФАГ и ААГ и гидрофобными свойствами органической части реагента. При хелатообразовании ФАГ блокируется, и это объясняет то, что растворимость комплекса, как правило, ниже растворимости реагента. Растворимости реагента

и комплекса обратно пропорциональны молекулярной массе, и уменьшив растворимость комплекса можно, увеличив молекулярную массу реагента. Для определения алюминия наряду с 8-гидроксихинолином используют купферон (IV); алюминий с большей полнотой осаждается нафталиновым аналогом купферона неокупфероном (V).



В качестве осадителей используют также высокомолекулярные катионные и анионные органические реагенты, которые образуют с определяемыми ионами плохо растворимые соли. По типу реакции солеобразования реагирует тетрафенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ с ионами калия. Реакцию эту используют для качественного и количественного определения ионов калия в его растворимых солях.

Реакции солеобразования используют и для определения органических соединений. Например, реакцию образования плохо растворимого сульфата бензидиния

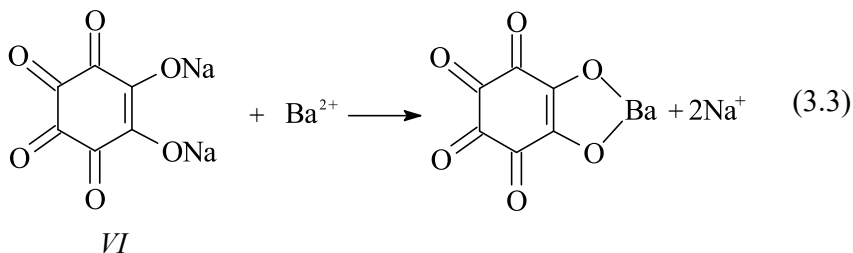


используют как для определения сульфатов, так и для определения бензидина.

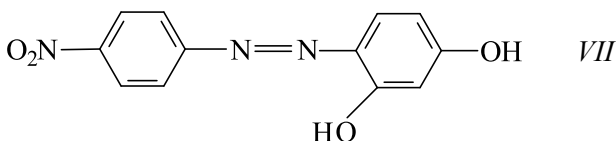
3.3. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКРАШЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Образование окрашенных комплексов металлов с органическими реагентами широко используют в качественном и количественном неорганическом и органическом анализе. Для определения металлов чаще всего используют комплексообразующие реагенты. Собственно хромофорные группы, поглощающие свет в видимой области электромагнитного излучения, представляют собой группы, содержащие атомы N, P, S, O, группы $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ и др. Влияние комплексообразования сводится к изменению электронной структуры ФАГ и, следовательно, к изменению области поглощения света. Свойства окрашенного органического реагента можно изменить введением ААГ.

В качестве примера довольно редкой качественной реакции образования окрашенного комплекса для обнаружения бария можно привести реакцию бария с родизонатом натрия (VI), позволяющую в присутствии ионов стронция обнаруживать 0,25 мкг ионов Ba^{2+} :



В качественном и количественном анализе используют также осаждение окрашенных комплексов или образование окрашенных комплексных соединений на поверхности осадка. Помимо качественной реакции на алюминий примером такого типа реакции служит реакция обнаружения ионов магния с помощью магнезона (VII). В щелочной среде магнезон имеет красно-фиолетовую окраску.

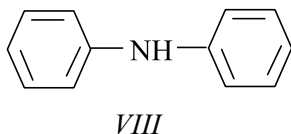


В результате адсорбции реагента гидроксидом магния $Mg(OH)_2$ осадок приобретает характерную синюю окраску.

3.4. ДРУГИЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ

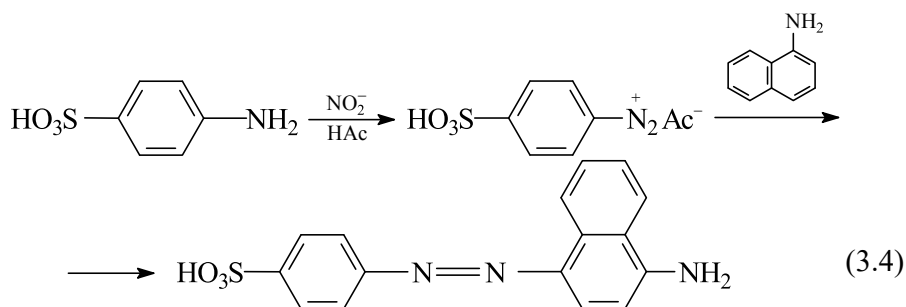
Помимо реакций осаждения, образования окрашенных соединений, основанных на использовании ОргАР, содержащих различные ФАГ и ААГ, в аналитической химии находят применение и другие типы реакций. Например, реагенты, обладающие окислительно-восстановительными свойствами, можно использовать для качественного и количественного определения окислителей и восстановителей. Возможность протекания редокс-реакции между ОргАР и неорганическими ионами можно предсказать, располагая значениями стандартных (E^0) окислительно-восстановительных потенциалов органического соединения и неорганических ионов или молекул. Если $E^0_{\text{неорг}} > E^0_{\text{орг}}$, окислению в реакции будет подвергаться органическое соединение, а в случае $E^0_{\text{неорг}} < E^0_{\text{орг}}$ органическое вещество будет восстанавливаться.

Например, малые количества NO_3^- -ионов можно обнаружить с помощью дифениламина (VIII) по появлению интенсивного фиолетового окрашивания [см. уравнение (3.8)]:



Аналогичный эффект реакции вызовут и другие ионы-окислители, например CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др., а также NO_2^- .

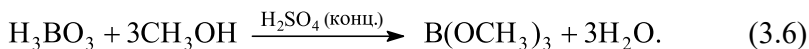
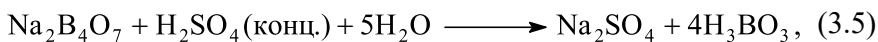
Имеются реакции, характерные исключительно для органических реагентов. Прежде всего следует указать на реакцию обнаружения и количественного определения малых количеств нитрит-ионов. Обнаружение или определение основано на проведении реакции диазотирования с нитрит-ионами. Из полученной соли диазония с помощью реакции сочетания получают интенсивно окрашенные соединения:



Описанная реакция настолько чувствительна, что оказывается возможным определять NO_2^- -ионы в дождевой воде. Попадают нитрит-ионы в дождевые капли в результате превращений азота в грозовых разрядах.

С помощью реакции этерификации обнаруживают ацетат-ионы. Образующиеся на основе уксусной кислоты сложные эфиры обладают весьма сильными специфическими запахами эссенций.

Малые концентрации бора в его соединениях обнаруживают с помощью реакции этерификации:

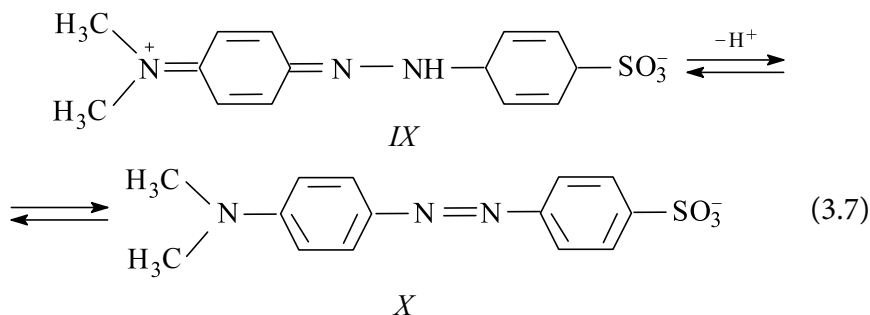


Образующийся борнометиловый эфир – легколетучее соединение, горящее характерным пламенем.

3.5. ИНДИКАТОРЫ

Большое значение в аналитической химии имеют органические реагенты, позволяющие контролировать конечную точку титрования, – реагенты-индикаторы. Особенность данного типа реагентов состоит в том, что свойства этих соединений должны совпадать со свойствами контролируемой системы, т. е. индикаторы в кислотно-основных методах должны быть кислотами или основаниями, в окислительно-восстановительных – окислителями и восстановителями и, наконец, в комплексонометрических методах – комплексообразующими лигандами. Кроме того, изменение состояния индикатора должно сопровождаться изменением какого-либо легко контролируемого свойства. Так как наиболее просто контролируемым свойством долгое время было и до сих пор остается изменение окраски, то индикаторы представляют собой ОРГА, содержащие помимо ФАГ, характерной для контролируемой системы, еще и хромофорную группу; иногда роль обеих групп выполняет одна и та же.

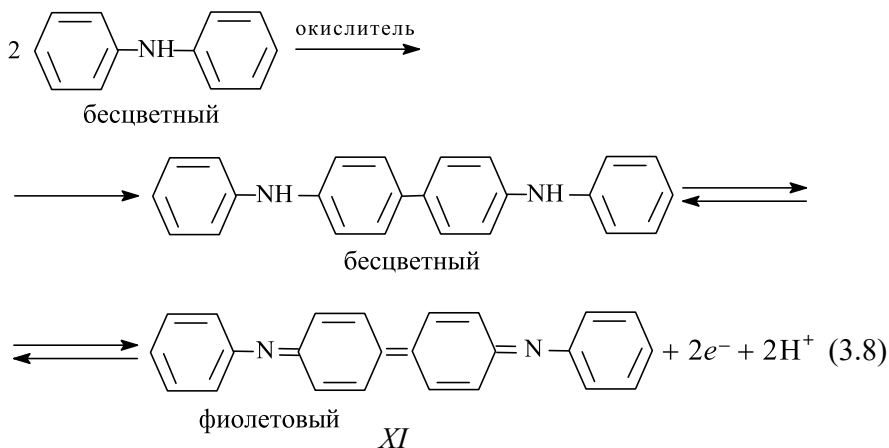
Индикаторы, используемые в кислотно-основных методах титрования, представляют собой органические кислоты (или основания), которые могут образовывать различающиеся по окраске изомеры – *таутомерные соединения* (таутомеры). Например, краситель метиловый оранжевый при $\text{pH} < 3$ существует в виде розового соединения с хиноидной структурой (IX), при $\text{pH} > 4,5$ – в виде желтой азо-формы (X):



Область таутомерии и изменения окраски определяется pK_a индикатора. Всегда есть возможность подобрать индикатор для определения конечной точки титрования при любом значении pH.

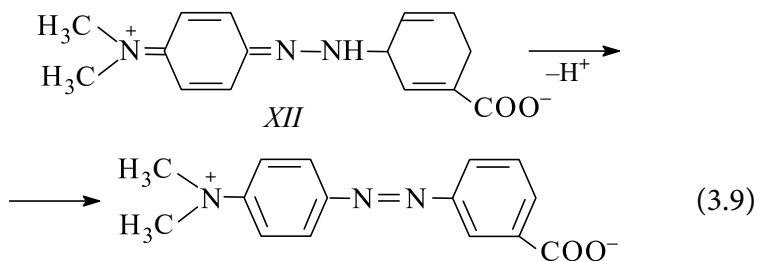
Для окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторов используют органические соединения, обладающие свойством изменять окраску при определенном окислительно-восстановительном потенциале раствора: изменение окраски, так же как и в случае кислотно-основных индикаторов, объясняется образованием различных окрашенных таутомеров или тем, что при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала реагент окисляется или восстанавливается с образованием продукта реакции, окраска которо-

го резко отличается от окраски исходного соединения. Например, бесцветный дифениламин (*VIII*) при $E^0 = +0,76$ В окисляется в интенсивно окрашенный в фиолетовый цвет дифенилбензидин (*XI*):



Соответственно в комплексонометрии, т.е. при титровании с образованием устойчивых комплексов, в качестве индикаторов используют сопряженную систему *окрашенный комплекс металла — комплексообразующий реагент* (металлоиндикатор). В этом случае при использовании прямых методов титрования константа устойчивости окрашенного индикаторного комплекса должна быть меньше константы устойчивости комплекса с комплексообразующим реагентом-титрантом.

ФАГ кислотно-основных, окислительно-восстановительных и комплексонометрических индикаторов связаны с хромоформными группами этих реагентов, а ААГ изменяют электронное строение этих группировок. Например, в метиловом оранжевом (*IX*) роль такой группы играет HSO_3 -группа бензольного кольца; при замене этой группы на карбоксильную можно получить новый индикатор — метиловый красный (*XII*). Таутомеры этого соединения окрашены в красный и желтый цвета, а реакция таутомеризации и, следовательно, изменение окраски происходит в более щелочной по сравнению с метиловым оранжевым области:



Выше с той или иной полнотой затронута только часть областей применения органических мономерных реагентов. Широкое применение сейчас уже находят и полимерные аналитические реагенты. В полимерных реагентах, так же как и в мономерных, можно выделить органическую матрицу, функционально-аналитические группировки и аналитико-активные группы. Полимерные реагенты можно разделить на две большие группы: ионообменные и комплексообразующие. Ионообменные реагенты, которые чаще называют ионообменниками, в качестве функциональных групп содержат катионообменные, например SO_3^- , или анионообменные, например NH_3^+ -группы. Ионообменники широко используют в промышленности и аналитической химии для разделения ионных частиц, получения чистых металлов и органических соединений, очистки воды. Комплексообразующие полимерные реагенты могут содержать хелатообразующие группировки, поэтому они называются полимерными хелатными сорбентами. Иногда выделяют в отдельную группу хелатные сорбенты, в которых функциональные и структурообразующие группы представляют собой единое целое. Хелатные сорбенты довольно широко используют в аналитической химии для разделения и концентрирования металлов.

Аналитически ценные свойства ФАГ, такие как, например, избирательность, полностью или частично сохраняются при переходе от мономера к полимеру. Именно поэтому качественные и количественные методы прогнозирования свойств мономерных органических реагентов применимы и при обсуждении свойств полимерных сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Хольцбехер З.* и др. Органические реагенты в неорганическом анализе / пер. с чешск. под ред. З. З. Высоцкого. – М.: Мир, 1979. – 752 с.
- Перин Д.* Органические аналитические реагенты / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1967. – 407 с.
- Умланд Ф., Янсен Ф., Тириг Д., Вюниш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практическое применение / пер. с нем. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
- Коренман И. И.* Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. – М.: Химия, 1980. – 448 с.
- Кузнецов В. В.* Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ / под ред. А. П. Крешкова. – М.: Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. – 145 с.
- Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники / пер. с нем. под ред. В. А. Каргина и С. Л. Давыдовой. – М.: Мир, 1971. – 263 с.

Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171 с.

Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов: сб. статей под ред. И. П. Харламова. – М.: Наука, 1980. – 187 с.

Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. – М.: Химия, 1967. – 359 с.

Бек М., Надьнал Б. И. Исследование комплексообразования новейшими методами / пер. с англ. под ред. С. Л. Давыдовой. – М.: Мир, 1989. – 411 с.

Под химическим анализом в аналитической химии понимают комплекс последовательных операций, направленных на получение достоверной информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта. К основным стадиям анализа относят: 1) определение цели анализа; 2) отбор представительной пробы анализируемого материала; 3) оценку качественного состава пробы; 4) выбор метода анализа; 5) обработку пробы с целью ее перевода в удобную для определения форму; 6) измерение аналитического сигнала, связанного с концентрацией определяемого компонента; 7) вычисление и обработку результатов определения. Задача настоящей главы – дать представление о методах отбора и подготовки пробы к анализу.

Отбору и подготовке пробы часто уделяют недостаточное внимание при проведении анализа конкретных объектов. Однако общий успех анализа в большей степени зависит от того, насколько правильно выполнены его наиболее сложные и трудоемкие предварительные стадии. К тому же, в отличие от аналитических измерений, операции отбора и подготовки пробы не всегда поддаются теоретическому описанию и хуже обеспечены технически, а число факторов, влияющих на их выбор и оптимизацию, гораздо больше.

4.1. ОТБОР ПРОБЫ

При отборе пробы необходимо стремиться к тому, чтобы ее химический состав правильно отражал состав всего анализируемого объекта. Если это условие не соблюдено и проба не характеризует объект как целое, то весь анализ, даже самый точный, теряет смысл.

Задача получения представительной пробы особенно сложна при анализе твердых веществ. Как правило, ее трудно решить без помощи специалистов по изучаемым веществам. Процесс отбора проб неоднородных материалов обычно состоит из трех стадий: 1) составления большой (генеральной) пробы, которая отбирается непосредственно из анализируемого объекта; 2) уменьшения первичной пробы до размера, подходящего для анализа в лабораторных условиях; 3) приготовления лабораторной пробы. Лабораторную пробу делят затем на отдельные аналитические пробы, пригодные непосредственно для анализа, с учетом необходимого числа повторных определений. Необходимый размер

пробы зависит от состава объекта, числа определяемых компонентов, степени неоднородности материала, размера частиц, а также решаемой аналитической задачи и предполагаемого метода определения. Следует учитывать и требования к точности анализа, так как вклад операции пробоотбора в общую погрешность анализа, связанный с погрешностью в различии состава пробы и целого, должен быть минимальным.

Способ отбора твердых проб сильно различается в зависимости от типа, формы и общего количества анализируемого материала, равномерности распределения в нем определяемых компонентов. Он может включать такие операции, как дробление (горные породы, минералы), размалывание (руды), измельчение (почвы), распиливание и высверливание (металлы, сплавы), просеивание, перемешивание, разделение на фракции, сокращение пробы и др. Однако независимо от способа пробоотбора важно, чтобы при обработке не происходило возможных изменений в химическом составе вещества, а также потерь или внешних загрязнений. Перед проведением анализа пробу необходимо высушить (полностью или до постоянной массы) или определить в ней содержание воды. В противном случае нельзя будет точно рассчитать в ней содержание компонентов.

Для газов и жидкостей неоднородностью состава практически всегда можно пренебречь. Поэтому операции отбора пробы для них обычно проще, а ее размер – меньше. Однако если жидкость неомогенна, например содержит взвешенные твердые частицы (природные воды), то требуется ее интенсивно перемешать или отобрать несколько отдельных порций в разных местах (на разной глубине). При анализе промышленных газов или растворов желательно отбирать пробы непосредственно из технологических потоков, непрерывно или периодически. Некоторые современные аналитические методы дают возможность проводить пробоотбор и анализ автоматически в режиме реального времени и осуществлять таким образом контроль и управление технологическими процессами. Сточные воды анализируют, согласовывая время и место отбора проб с технологическим процессом.

Если анализ нельзя провести сразу же после отбора проб (например, в полевых условиях), то важным становится их правильное хранение. Хранить и транспортировать пробы необходимо с учетом определенных мер предосторожности, направленных на то, чтобы состав вещества не изменился. В тех случаях, когда выбранные условия консервации пробы не гарантируют постоянного содержания определяемого компонента, промежуток времени между отбором и анализом должен быть минимальным.

4.2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

Ситуация, когда, отобрав пробу, можно непосредственно приступить к аналитическим измерениям, является крайне редкой. Определению предшествуют перевод пробы в удобную для анализа форму (агрегатное состояние), ряд предварительных химических операций (например, маскирование), выделение и концентрирование определяемых компонентов, превращение их в определяемую форму с более выраженными аналитическими свойствами, создание благоприятных условий для измерения аналитического свойства. Все эти операции объединяют одним термином – подготовка пробы. В данном разделе будет уделено внимание стадиям разложения (вскрытия) пробы, разделения ее компонентов и концентрирования определяемого компонента.

4.2.1. Разложение пробы

При вскрытии пробы определяемые компоненты чаще всего стремятся перевести в раствор, поскольку определение всеми без исключения химическими и многими физическими методами ведется в растворах (как правило, водных). Для операций разложения и растворения, особенно трудноразлагаемых и труднорастворимых веществ, не существует универсальных рецептов. Выбор метода и реагента определяется прежде всего составом и свойствами анализируемого объекта. Следует учитывать также возможности потерь определяемых компонентов, например, из-за улетучивания в виде легколетучих соединений (гидриды, оксиды, галогениды), внесения загрязнений реагентами, необходимыми для разложения, и мешающего влияния вводимых посторонних веществ на последующих стадиях анализа. Труднее бывает избежать химических превращений (например, за счет процессов окисления), приводящих к изменению исходной химической формы элемента.

Неорганические вещества редко удается перевести в раствор в обычных условиях, растворяя их в воде или в водных растворах подходящих реагентов. Поэтому основными методами разложения неорганических материалов (металлы, сплавы, минералы, руды, стекла, керамика) являются кислотное разложение, сплавление или спекание. Кислотное разложение ведут, как правило, при высокой температуре, обрабатывая пробу минеральными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF , H_3PO_4) или их водными растворами. Часто используют смеси кислот без окислительного действия и кислот-окислителей или кислот, проявляющих комплексообразующие свойства. Для ускорения разложения кислотами процесс ведут в закрытых сосудах – автоклавах. Наиболее современный (и эффективный) вариант такой пробоподготовки осу-

ществляют в микроволновых печах: под воздействием микроволнового излучения значительно интенсифицируется перевод в раствор твердых проб (в том числе проб объектов окружающей среды, биологических объектов и продуктов питания), а также их сушка и сплавление.

Если проба не растворяется полностью в кислоте, ее подвергают сплавлению с избытком реагента (плавня) при нагревании в тигле из специального материала (платина, цирконий, никель, фарфор). По охлаждению расплав растворяют в воде или разлагают необходимой кислотой (операция выщелачивания). При щелочном сплавлении в качестве плавней применяют карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси, а также обладающие окислительным действием пероксиды. Реже используют кислые плавни, например пиросульфат или гидросульфат калия, оксид бора. Если твердый реагент имеет очень высокую температуру плавления (например, оксид или карбонат кальция), то проводят не сплавление, а спекание. Разложение этим методом ведут обычно при более высоких температурах (до 1000 °С), при которых реакции, протекающие в спекаемой твердой смеси, происходят более интенсивно.

Органические соединения обычно разлагают (минерализуют) при помощи окислительных методов: сухим озолением, мокрым озолением или сплавлением. При сухом озолении анализируемое вещество нагревают на воздухе, в токе кислорода (например, в стеклянной или кварцевой трубке) или в закрытом контейнере (кислородная бомба). По мере сгорания пробы ряд интересующих элементов (углерод, водород, азот, кислород, галогены, сера) превращается в газообразные продукты. Продукты сжигания поглощают подходящим поглотителем или растворителем и затем анализируют тем или иным методом (часто простым взвешиванием), в том числе в автоматическом режиме, используя газоанализаторы. В твердом остатке после его растворения определяют нелетучие компоненты. Описанная схема разложения проб лежит в основе элементного анализа органических веществ. Если нагревание пробы осуществляют при отсутствии кислорода (атмосфера инертного газа или вакуум), то такой способ термического разложения называют пиролизом.

Для мокрого окисления применяют горячие растворы сильных окислителей: концентрированной H_2SO_4 , смеси концентрированных H_2SO_4 или HClO_4 с HNO_3 . Разложение органических веществ сплавлением проводят в расплаве пероксида натрия. При этом большинство элементов количественно превращается в натриевые соли соответствующих оксоанионов (карбонат, сульфат, фосфат и т. п.). Иногда для перевода определяемых элементов в удобную для анализа форму пробу подвергают восстановительному разложению, нагревая с сильным

восстановителем – металлическим натрием или калием. Этот метод особенно удобен при анализе органических соединений, содержащих галогены.

В заключение следует отметить, что не каждый анализ твердых объектов требует их полного разложения. Для количественного перевода определяемого компонента в раствор бывает вполне достаточно обработать измельченную пробу соответствующим реагентом, иногда просто водой или буферным раствором. Степень извлечения можно повысить под воздействием повышенных температур или микроволнового излучения. Способы извлечения органических веществ без разложения проб включают экстракцию органическим растворителем или газом в сверхкритическом состоянии (так называемая сверхкритическая флюидная экстракция).

Естественно, что задачи химика-аналитика на этом этапе подготовки пробы существенно упрощаются, если он имеет дело с анализом жидких, особенно водных, проб.

4.2.2. Методы разделения и концентрирования

Составной частью подготовки пробы является разделение и концентрирование ее компонентов. Эти операции имеют целью предотвратить мешающее действие посторонних веществ и повысить концентрацию определяемого компонента. Их необходимость обусловлена двумя проблемами.

Прежде всего многим аналитическим методам присущ общий недостаток – невысокая избирательность определения. Этот недостаток связан с тем, что химические и физические свойства веществ, на которых основаны аналитические методы, редко бывают специфичными. Поэтому присутствие посторонних веществ не только сказывается на правильности, чувствительности и воспроизводимости определения, но и может привести к ситуации, когда определение становится невозможным. В силу этого перед определением данного компонента необходимо устранить мешающее влияние остальных компонентов пробы. В принципе здесь возможны два пути. Можно изменить состав анализируемого раствора химически таким образом, что мешающий компонент становится неактивным. Типичными примерами служат изменение степени окисления этого компонента или введение комплексообразующего реагента, избирательно взаимодействующего с мешающим компонентом (как правило, ионом металла) и уменьшающего его концентрацию до уровня, при котором мешающим влиянием можно пренебречь. В последнем случае говорят о маскировании, которое можно также понимать как внутреннее разделение. В различных гла-

вах данного учебника приведены многочисленные примеры использования этого приема в анализе.

Другой прием дает возможность устранить мешающее влияние посторонних веществ путем физического отделения этих веществ от определяемого или избирательного выделения определяемого вещества из анализируемой смеси.

Еще одна проблема, с которой часто встречаются химики-аналитики в своей практике, – когда концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения (см. также разд. 5.3 и гл. 6) данным методом. В этом случае необязательно обращаться к другому, более чувствительному методу. Достаточно выделить и сконцентрировать данный компонент тем или иным способом. Различают абсолютное и относительное концентрирование (рис. 4.1). Абсолютное концентрирование подразумевает увеличение концентрации всех микрокомпонентов пробы, например при их переводе из большого объема раствора в малый. Однако чаще требуется провести относительное концентрирование с отделением определяемого микрокомпонента от мешающих макрокомпонентов (или удалением последних). Таким образом, методы концентрирования непосредственно смыкаются с методами разделения.

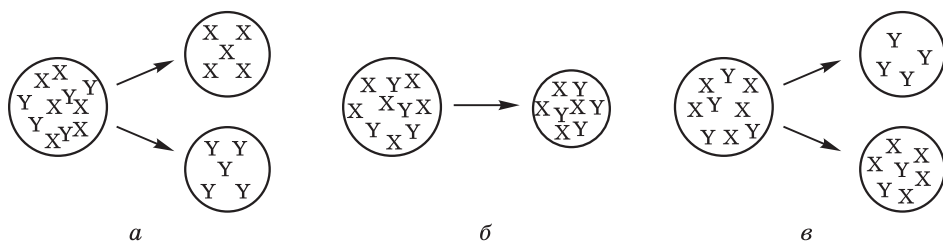


Рис. 4.1. Схема разделения (а) и концентрирования абсолютного (б) и относительного (в): X – определяемый компонент; Y – мешающий компонент

Все сказанное в равной степени относится и к качественному анализу, когда для обнаружения и идентификации интересующего компонента в анализируемой пробе практически всегда приходится предварительно выделять его либо отделять компоненты, мешающие обнаружению. Если чувствительность данной аналитической реакции оказывается недостаточной, т. е. концентрация искомого вещества ниже предела обнаружения, необходимо провести предварительное концентрирование.

Применяемые в аналитической химии методы разделения и концентрирования веществ весьма разнообразны и основываются на раз-

личных принципах и свойствах веществ (размер частиц, летучесть, растворимость, скорость движения в электрическом поле, адсорбционные и ионообменные свойства, комплексообразующая способность и многие другие). Однако общим для большинства методов является избирательное распределение компонентов анализируемой смеси между двумя фазами или избирательный перенос вещества из одной фазы в другую.

В общем случае равновесное распределение компонента (компонент X) в гетерогенной двухфазной системе характеризуется равенством его химических потенциалов в обеих фазах (фазы 1 и 2):

$$\mu_{X(1)} = \mu_{X(2)}. \quad (4.1)$$

Условие гетерогенного равновесия вещества X между двумя конденсированными фазами можно выразить как

$$\mu_{X(1)}^0 + RT \ln a(X,1) = \mu_{X(2)}^0 + RT \ln a(X,2), \quad (4.2)$$

где $a(X,1)$ и $a(X,2)$ – активности X в фазах 1 и 2; $\mu_{X(1)}^0$ и $\mu_{X(2)}^0$ – стандартные химические потенциалы X в фазах 1 и 2.

При равновесиях типа *жидкость—газ* и *твердое тело—газ* справедливо равенство

$$\mu_{X(1)}^0 + RT \ln a(X,1) = \mu_{X(2)}^0 + RT \ln f_{X(2)}, \quad (4.3)$$

где $f_{X(2)}$ – парциальная фугитивность (летучесть) компонента X в газовой фазе.

Перенос компонента X из фазы 1 в фазу 2, условием которого является неравенство

$$\mu_{X(1)} = \mu_{X(2)}, \quad (4.4)$$

будет наблюдаться до тех пор, пока химические потенциалы не выравниваются, т. е. не установится соотношение (4.1). Самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов веществ происходит вследствие стремления к минимуму свободной энергии всей гетерогенной системы.

На основании уравнения (4.2) распределение веществ между двумя фазами можно охарактеризовать величиной

$$K_D = a(X,2)/a(X,1), \quad (4.5)$$

которую называют *коэффициентом распределения*; при данной температуре эта величина постоянна. Однако на практике чаще используют концентрационный (формальный) коэффициент распределения, который зависит от концентрации X в обеих фазах:

$$K'_D = c(X,2)/c(X,1). \quad (4.6)$$

Отметим, что в ряде случаев, например для системы из двух несмешивающихся растворов (достаточно разбавленных), значения K_D и K'_D практически одинаковы.

Для количественной характеристики методов разделения и концентрирования применяют три основных параметра:

1) степень извлечения данного компонента X – отношение количества выделенного компонента к его содержанию в пробе

$$R = Q_X / Q_X^0;$$

2) коэффициент разделения определяемого компонента X и мешающего компонента Y

$$K_{X/Y} = \frac{Q_Y / Q_X}{Q_Y^0 / Q_X^0} = \frac{K_{D(X)}}{K_{D(Y)}};$$

3) коэффициент концентрирования – отношение абсолютных количеств микрокомпонента X и макрокомпонента Y в концентрате и в исходной пробе

$$K_c = \frac{Q_X / Q_Y}{Q_X^0 / Q_Y^0}.$$

Принципиально разделение или относительное концентрирование возможно, если отношение между концентрациями определяемого компонента (микрокомпонента) в каждой фазе значительно отличается от такого же отношения для мешающих компонентов (макрокомпонентов). Различиями в коэффициентах распределения компонентов определяется условие, когда в одной фазе находится определяемое вещество или микрокомпонент, а в другой – мешающие примеси или макрокомпоненты. После разделения фаз в той из них, в которой присутствует определяемый компонент, определяют его содержание выбранным методом. Выбор же метода разделения или концентрирования определяется используемым методом определения, составом и размером пробы, содержанием определяемых элементов, допустимой продолжительностью и точностью анализа и другими факторами.

Наиболее общая классификация методов разделения и концентрирования основана на физической природе фаз, между которыми распределяются компоненты системы (табл. 4.1). Различают разделение в двухфазных системах (например, две жидкие несмешивающиеся фазы при жидкостной экстракции или газовая и твердая фаза в газoadсорбционной хроматографии) и разделение однофазных систем с образованием в ходе разделения второй фазы (жидкой при конденсации газообразной смеси и, наоборот, газообразной при испарении жидкой смеси). В некоторых случаях разделение может осуществлять-

Таблица 4.1. Классификация методов разделения и концентрирования по агрегатному состоянию фаз

Фаза 1	Фаза 2	Методы
газ	жидкость	дистилляция (перегонка), отгонка, газожидкостная хроматография
газ	твердое тело	сублимация (возгонка), газоадсорбционная хроматография
жидкость	жидкость	жидкостная экстракция, распределительная хроматография, бумажная хроматография, гель-проникающая хроматография
жидкость	твердое тело	осаждение, электроосаждение, цементация, ионный обмен, сорбция, жидкостная адсорбционная (в том числе тонкослойная) хроматография, кристаллизация

ся непосредственно в однофазной (гомогенной) системе (например, электрофорез).

В основу классификации можно положить не только число и агрегатное состояние фаз, но и другой принцип – степень превращения разделяемых веществ. Химическим превращением веществ сопровождаются методы, связанные с осаждением, ионным обменом, выделением газа. При электролизе происходит электрохимическое изменение вещества. Группу методов разделения без превращения вещества представляют хроматография, дистилляция, кристаллизация, зонная плавка, молекулярная седиментация и др. Методы разделения и концентрирования могут быть разделены и по числу (кратности) распределений между фазами – однократные и многократные.

В данной главе будут рассмотрены подробно только некоторые, наиболее часто использующиеся и интересные в аналитическом аспекте методы разделения и концентрирования.

Осаждение – метод разделения, основанный на избирательном распределении компонентов анализируемой смеси между жидкой и твердой фазами, которое сопровождается выделением из раствора одного или нескольких компонентов в виде малорастворимого соединения (осадка). Процесс образования осадка можно представить в виде схемы



и описать количественно величиной

$$K_s(AB) = a(A)a(B) = [A][B]\gamma(A)\gamma(B), \quad (4.8)$$

называемой произведением растворимости.

Сущность метода осаждения состоит, таким образом, в том, что для эффективного разделения (или концентрирования) используют различия в растворимости соединений определяемого и мешающего элементов (преимущественно в водной среде). Возможность и оптимальные условия разделения определяются главным образом величинами произведения растворимости соответствующих соединений (подробнее см. разд. 2.5 и 11.1.1).

Для количественного разделения металлов используют различные осадители. К наиболее применяемым относят гидроксид- и сульфид-ионы. Среди других неорганических осадителей находят применение хлорид-ионы, отличающиеся специфическим действием по отношению к ионам серебра, и сульфат-ионы, используемые для осаждения бария, стронция и свинца. Селективность других анионов в качестве осадителей невелика. Наряду с неорганическими применяют и органические осадители, которые, как и органические реагенты в целом, обладают высокой селективностью (например, диметилглиоксим, образующий малорастворимые соединения лишь с несколькими ионами металлов; см. также разд. 3.2 и 11.1.3).

Реакции осаждения с использованием групповых реагентов лежат в основе систематического качественного анализа (см. гл. 7, 9 и 10). Так, катионы обычно разделяют на несколько групп при помощи ионов хлора, сульфида и карбоната, а схема систематического хода анализа анионов основывается на их осаждении под действием различных катионов (в основном это Ba^{2+} и Ag^+).

Задачу отделения и концентрирования микрограммовых количеств микрокомпонентов от макрокомпонентов, как правило, не удастся решить простым осаждением (количественному выделению подвергаются только последние). Поэтому в подобных случаях прибегают к осаждению на коллекторе (так называемому соосаждению), основанному на том, что отделяемые ионы выделяются в осадок с развитой поверхностью, который и называется коллектором. Для этого в раствор добавляют небольшие количества какого-либо постороннего иона (несколько миллиграммов), образующего осадок с данным реагентом. Таким образом можно сконцентрировать, например, ионы никеля, используя в качестве коллектора гидроксид магния, или удалить несколько микрограммов Zn и Pb из большого объема раствора, в который вносят медь, путем осаждения сульфид-ионами. Кроме малорастворимых гидроксидов и сульфидов коллекторами могут служить галогениды, карбонаты, фосфаты. Но особенно удобно проводить соосаждение ионов металлов на органических коллекторах (например, 8-гидроксихинолинат цинка при соосаждении магния), легко затем удаляющихся сожжением или растворяющихся в органическом растворителе. Действие коллектора

может быть связано с соосаждением за счет адсорбции, образования смешанных кристаллов, ионного обмена, комплексообразования и др., а также с простым механическим захватом осадка микрокомпонента (окклюзия) – подробнее см. разд. 11.1.3.

По простоте, аппаратурному оформлению и степени абсолютного концентрирования осаждение является одним из лучших методов концентрирования неорганических веществ. Однако вследствие большой длительности и трудоемкости этот метод уступает, например, такому методу, как экстракция.

Экстракция – метод разделения и концентрирования, основанный на избирательном извлечении одного или нескольких компонентов анализируемой смеси при помощи органических растворителей. Как правило, под экстракцией понимают процесс равновесного распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, хотя в общем случае одна из фаз может быть твердой (экстракция из твердых веществ) или газообразной. Поэтому более точным названием метода является «жидкостно-жидкостная», или просто «жидкостная экстракция». Обычно в аналитической химии применяют экстракцию веществ из водного раствора при помощи органического растворителя. Возможны и другие экстракционные системы, в частности на основе расплавов солей, металлов или органических веществ, но по распространенности они уступают комбинации *вода — органический растворитель*.

Распределение вещества X между водной и органической фазами в условиях равновесия подчиняется закону равновесного распределения:

$$X_{\text{водн.}} \rightleftharpoons X_{\text{орг.}} \quad (4.9)$$

Константа этого равновесия, выражаемая как отношение между концентрациями вещества в двух фазах

$$K = [X_{\text{орг.}}]/[X_{\text{водн.}}], \quad (4.10)$$

при постоянных температуре, давлении и ионной силе есть величина постоянная, зависящая только от природы вещества и обоих растворителей. Эту величину называют *константой распределения*. Приближенно ее можно оценить по отношению растворимости вещества в каждом растворителе.

Уравнение (4.10) применимо к тем случаям, когда экстрагируемое вещество существует в обеих фазах в одной и той же форме. Однако вещества могут находиться в растворе в нескольких различных формах за счет процессов ассоциации и диссоциации, сольватации и гидролиза, окисления и восстановления и пр., что осложняет экстракционное равновесие. Поэтому для того чтобы выразить, какая часть

определяемого вещества, независимо от числа его форм, перешла в результате экстракции в органическую фазу, используют другую величину – *коэффициент распределения* K_D . Коэффициент распределения определяется в экстракции как отношение суммарных аналитических концентраций вещества в двух фазах:

$$K_D = c(X_{\text{орг.}})/c(X_{\text{водн.}}). \quad (4.11)$$

В отличие от константы распределения коэффициент распределения зависит от условий экстракции, например от pH.

Таким образом, в основе разделения и концентрирования экстракционным методом лежат различия в коэффициентах распределения определяемого и мешающих компонентов. Селективность разделения можно улучшить путем выбора условий экстракции, варьируя pH и состав водной фазы, природу экстрагента (реагента, ответственного за образование экстрагируемого соединения) и органического растворителя, время контактирования фаз, а также за счет введения маскирующих реагентов или изменения скорости экстракции.

По технике выполнения различают простую (однократную и многократную), непрерывную и противоточную экстракцию. Простую, или периодическую, экстракцию применяют в тех случаях, когда коэффициент распределения отделяемого компонента достаточно велик, а у всех остальных компонентов смеси он значительно меньше. Тогда данный компонент можно перевести из одной фазы в другую в одну или несколько стадий. Если простую экстракцию проводят в обычных делительных воронках, то экстракционные процессы двух других типов осуществляют в специальных многоступенчатых приборах (экстракторах). Непрерывная экстракция с непрерывным актом смешения и расслаивания фаз позволяет разделять соединения с относительно близкими коэффициентами распределения. Еще более эффективен метод противоточной экстракции, осуществляемый при организации противотока анализируемого раствора и экстрагента. Даже при разнице 0,1 в значениях K_D и меньше количественное разделение возможно за счет увеличения числа последовательных экстракций. При этом на каждой отдельной стадии компоненты распределяются между новыми порциями обеих фаз (в отличие от непрерывной экстракции, при которой обновляется только органическая фаза).

Вариантом непрерывной экстракции является экстракционная хроматография, отличающаяся тем, что одна из жидких фаз неподвижна (закреплена на твердом инертном носителе), а вторая перемещается вдоль нее в определенном направлении. Таким образом, химизм процессов остается экстракционным, а техника исполнения уже типична для хроматографических методов, рассматриваемых ниже.

Процессы экстракции весьма разнообразны и могут происходить с образованием экстрагирующихся соединений различных типов. В аналитической практике наибольшее значение имеют экстракционные системы следующих типов.

1. Экстракция нейтральных молекул. Включает распределение простых молекул, например I_2 , Br_2 , SO_2 , OsO_4 , $GeCl_4$, углеводов, насыщенных карбоновых кислот. Этот тип экстракции находит применение при разделении (выделении) низкополярных органических соединений; в практике неорганического анализа используют главным образом экстракцию галогенов и галогенидов поливалентных металлов.

2. Экстракция хелатных комплексов металлов. Является одним из наиболее эффективных способов разделения и концентрирования микроколичеств металлов. Ионы металлов связываются хелатообразующими органическими реагентами в нейтральные комплексы, обладающие высокой устойчивостью, большим размером и гидрофобными свойствами. Как следствие, хелаты хорошо растворимы в неполярных растворителях (хлороформ, тетрагидрид углерода, бензол) и плохо растворимы в воде. Типичными представителями реагентов этого типа являются 8-гидроксихинолин, дитизон, соли дитиокарбаминовых кислот, купферон, β -дикетоны, оксимы. В общем случае экстракция хелатов тем полнее, чем выше их устойчивость и концентрация реагента и чем ниже концентрация ионов водорода. Поэтому эти факторы приобретают первостепенное значение при выборе реагента и оптимальных условий экстракции. Отличительным достоинством экстракции металлов в форме хелатов является высокая избирательность, достигаемая за счет разнообразия применяемых хелатообразующих реагентов и широких возможностей по изменению их структуры. Существуют также подходы, обеспечивающие экстракцию положительно и отрицательно заряженных хелатных комплексов.

3. Экстракция координационно-несольватированных соединений (ионных ассоциатов). Крупные низкозаряженные катионы и анионы типа $(C_6H_5)_4As^+$, $(C_6H_5)_4P^+$, ClO_4^- , ReO_4^- могут количественно экстрагироваться в присутствии больших по размеру противоионов с низким зарядом. При этом в органическую фазу переходят несольватированные соли (в другой терминологии – ионные пары), например $[(C_4H_9)_4N^+] \cdot [MnO_4^-]$. Малые по размеру ионы можно предварительно перевести в комплексные ионы, чаще всего в галогенидные комплексы ($FeCl_4^-$, $AuBr_4^-$, $SbCl_6^-$), и затем экстрагировать в виде ионных ассоциатов с катионными органическими красителями (ксиленоловый оранжевый, кристаллический фиолетовый и др.). Экстракцию ведут из кислой среды, в которой красители существуют в протонированной

(катионной) форме. Эффективными экстрагентами металлгалогенидных анионов, оксоанионов металлов, а также простых анионов являются высокомолекулярные амины, которые при экстракции из кислых растворов образуют в органической фазе соответствующие аммонийные соли.

4. Экстракция комплексных металлокислот. Типичным примером экстракции этого типа является извлечение хлорида железа(III) из растворов хлористоводородной кислоты в виде HFeCl_4 растворами три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) в инертном органическом растворителе. Сольватирующее действие экстрагента, в данном случае ТБФ, основано на замещении молекул воды в координационной сфере металла. Роль сольватирующего агента может выполнять и сам органический растворитель, применяемый для экстракции. Такими свойствами обладают спирты, кетоны, эфиры (или тот же ТБФ, если его использовать в неразбавленном виде), которые легко координируются металлами благодаря высокой электронной плотности на атоме кислорода, а также амины, соли четвертичных аммониевых и аналогичных им оснований. Так, при экстракции $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ из слабокислой среды пентильным спиртом координированные молекулы воды замещаются на молекулы спирта, и соединение легко переходит в органическую фазу. На этом основано увеличение чувствительности качественной реакции кобальта(II) с тиоцианатом (эффект смещения равновесия реакции комплексообразования и концентрирования; см. гл. 6).

5. Экстракция координационно-сольватированных соединений. Соли ряда высокозарядных металлов (U^{VI} , Th^{IV} , Ce^{IV} , La^{III} , Sc^{III}) селективно экстрагируются в виде нейтральных комплексов типа $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{ТБФ})_2$. В этом случае молекулы экстрагента наряду с неорганическими анионами входят в состав внутренней координационной сферы металла. Для экстракции солей металлов эффективны и другие фосфорорганические соединения (в частности три-*n*-октилфосфиноксид). Такие свойства обуславливают применение фосфорорганических экстрагентов для выделения элементов в аналитических и технологических целях (например, в ядерной технологии).

Экстракционный метод является широко распространенным методом разделения и концентрирования, в особенности в неорганическом анализе. Метод универсален, так как пригоден для выделения почти всех элементов в широком диапазоне концентраций и, что особенно важно, для отделения и концентрирования микроколичеств. Экстракционный процесс достаточно экспрессен, отличается исключительно простой техникой исполнения, легко поддается автоматизации. Как метод концентрирования, экстракция одинаково применима для группового и избирательного концентрирования элементов.

Экстракция имеет широкое технологическое применение, например для разделения, концентрирования и очистки радиоактивных изотопов.

Сорбция объединяет процессы поглощения веществ из жидкой или газообразной фазы твердыми или жидкими поглотителями. В аналитической практике сорбционные методы применяют главным образом для избирательного извлечения и концентрирования определяемых компонентов из водных растворов, причем в подавляющем числе случаев используют твердые поглотители – сорбенты. В зависимости от функциональной способности сорбента и природы разделяемых веществ механизм взаимодействия включает физическую адсорбцию или хемосорбцию. При *физической адсорбции* взаимодействие сорбирующихся веществ с поверхностью сорбента происходит за счет дисперсионных, ориентационных и поляризационных притяжений или более сильных специфических взаимодействий (ориентационное, донорно-акцепторное, водородная связь), но чаще всего – при участии сил притяжения одновременно нескольких типов. *Хемосорбция* сопровождается образованием на поверхности нового химического соединения и таким образом ведет к потере сорбирующимся веществом своей химической индивидуальности.

Как однократный метод разделения, сорбцию можно успешно использовать при условии, что коэффициент распределения определяемого компонента

$$K_D = c(X_{\text{сорб.}})/c(X_{\text{водн.}}) \quad (4.12)$$

(т. е. отношение концентраций вещества в фазе сорбента к концентрации его в водной фазе) существенно отличается от K_D мешающего компонента (еще лучше, если коэффициент распределения одного из них близок к нулю). Такое условие практически всегда удастся достичь, подбирая подходящий сорбент. К наиболее распространенным сорбентам относят активные угли, синтетические полимерные сорбенты (смолы) с ионообменными и комплексообразующими свойствами, обычные и химически модифицированные кремнеземы, неорганические сорбенты и др. Кроме того, селективность сорбции регулируется условиями процесса: рН раствора, присутствием комплексообразующих веществ, солевым фоном, температурой и другими факторами, которые в большей или меньшей степени изменяют состояние соединений в растворе.

Активные угли находят применение в качестве эффективных сорбентов для извлечения микроэлементов, чаще после перевода в гидрофобные комплексные соединения, а также биологически активных веществ. Сорбция на ионообменных смолах весьма удобна для выде-

ления и абсолютного концентрирования определяемых ионов путем перевода из большого объема раствора в малый. Хелатные (комплексобразующие) сорбенты проявляют особенно высокую эффективность и избирательность извлечения по отношению к ионам металлов. Такими способами концентрируют, например, микроколичества металлов при анализе природных и сточных вод. Для аналогичных целей в органическом и биохимическом анализе широко применяют сорбцию на гидрофобных сорбентах – кремнеземах с привитыми алкильными группами и синтетических полимерных материалах. Данный метод получил название *твердофазной экстракции*. Популярность такого варианта сорбции растет и при определении ионов металлов, но в этом случае предпочтительнее кремнеземы, модифицированные комплексобразующими группами. В силу высокой радиационной устойчивости немодифицированные кремнеземы (как и ряд других неорганических сорбентов) активно используют в технологии радиоактивных элементов.

Сорбционные методы отличаются разнообразием способов приготовления сорбентов. Это может быть мелкозернистый порошок, обычно помещенный в специальные пластмассовые патроны или металлические колонки, нанесенный в виде тонкого слоя на фильтр (сорбционные фильтры) или на поверхность шариков из другого материала, волокна, ткани, мембраны, диски, бумаги и т. п. Матрицей сорбента могут служить инертные материалы, в том числе высокопористые и обладающие высокой удельной поверхностью (например полиуретановые пены).

В силу таких достоинств методов сорбции, как производительность, меньшая трудоемкость, возможность работы на стадии десорбции концентрата без использования (или с ограниченным расходом) токсичных органических растворителей, а главное – сочетаемость со многими методами последующего определения компонентов, в последние годы в варианте полностью автоматизированных сорбционных систем, непосредственно соединенных с измерительным прибором, эти методы с успехом заменяют жидкостную экстракцию.

Хроматография – метод разделения смесей, основанный на многократном избирательном распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых (подвижная) непрерывно перемещается относительно другой (неподвижной). Основное достоинство хроматографических методов заключается в разнообразии механизмов разделения. Это может быть адсорбция, распределение между двумя жидкими или жидкой и газовой фазами, ионный обмен, гель-фильтрация, комплексообразование, образование малорастворимых соединений и др. Соответственно различают адсорбционную (газовая, жидкостная,

а в последние годы – сверхкритическая флюидная хроматография), распределительную (газожидкостная хроматография, экстракционная хроматография, распределительная хроматография на бумаге, жидкость-жидкостная хроматография в поле центробежных сил), ионообменную, гель-проникающую (эксклюзионная), комплексообразовательную (адсорбционная, лигандообменная, хроматография на хелатных сорбентах), осадочную хроматографию. Возможны и другие методы.

Общим для всех видов хроматографии является процесс движения компонентов разделяемой смеси через слой твердой или жидкой (нанесенной на твердый носитель) неподвижной фазы под действием жидкой или газообразной подвижной фазы. При этом разделяемые вещества распределяются между двумя фазами:

$$X_{\text{подв.}} \rightleftharpoons X_{\text{неподв.}} \quad (4.13)$$

Различие в степени распределения между подвижной и неподвижной фазами, или, другими словами, в скоростях миграции, для разных веществ приводит к их разделению на зоны, из которых можно последовательно выделить все компоненты смеси. В свою очередь необходимая разница в скоростях миграции разных компонентов обусловлена различиями в адсорбционной способности, способности растворяться в жидкой неподвижной фазе, нанесенной на твердый носитель, относительной растворимости в двух жидких фазах, способности обмениваться на ионы твердой неподвижной фазы, образовывать малорастворимые или комплексные соединения в твердой неподвижной фазе, различиями в размерах молекул и в других свойствах. Таким образом, в основе хроматографических методов лежат процессы сорбции, осуществляемые в динамическом режиме.

Количественно распределение веществ в равновесных условиях описывается коэффициентом распределения – отношение концентраций вещества в неподвижной и подвижной фазах:

$$K_D = c(X_{\text{подв.}})/c(X_{\text{неподв.}}) \quad (4.14)$$

Компоненты с высокими коэффициентами распределения имеют низкую скорость миграции и хроматографируются медленнее компонентов с низкими значениями K_D . Таким образом, K_D характеризует хроматографическую подвижность данного компонента и является универсальной характеристикой веществ во всех методах хроматографии.

Хроматографические методы, дополняя друг друга по механизму разделения и технике выполнения, позволяют решать широкий круг аналитических задач. Этим объясняется ведущее место хроматографии среди методов разделения, имеющих на сегодняшний день в арсена-

ле аналитической химии. Более того, в современных инструментальных вариантах хроматографические методы фактически представляют собой автоматизированные физические и физико-химические методы анализа сложных смесей, для определения компонентов которых необходимо их предварительное разделение. Тот факт, что хроматография перестала быть только методом пробоподготовки, нашло отражение в объеме настоящего раздела. С необходимой подробностью теоретические основы и методы хроматографии рассмотрены в курсе физико-химических методов анализа.

Дистилляционные методы (или методы испарения). Составляют группу методов разделения, основанных на изменении агрегатного состояния анализируемого компонента. К ним относят дистилляцию (перегонку), отгонку (выпаривание) и сублимацию (возгонку). Этими методами выделяют определяемый компонент X (или удаляют мешающий компонент) из жидкой или твердой пробы в газообразном виде (за счет его большей летучести):



В случае достаточного различия в температурах испарения (возгонки) возможно полное разделение компонентов смеси.

Дистилляция – метод разделения жидких смесей, основанный на различии температур кипения компонентов смеси, как правило, органических веществ. Отделение путем простой (однократной) дистилляции в общем случае включает частичное испарение жидкой смеси при кипячении с непрерывным отводом образовавшихся паров, последующей конденсацией и сбором конденсата. Подвергаемые дистилляции вещества могут также отделяться в виде азеотропной смеси с каким-либо растворителем и в виде смеси с водяным паром (перегонка с паром) или инертным газом (в случае разделения нетермостойких компонентов). Для разделения компонентов, температуры кипения которых мало различаются (обычно это органические вещества), используют фракционную дистилляцию (дробную перегонку), повторяя операцию перегонки многократно и разделяя смесь на фракции, кипящие в узких интервалах температур. В анализе обычно применяют одностадийную дистилляцию. Многостадийная дистилляция служит в основном для технологических целей (например, ректификация).

При молекулярной дистилляции разделение жидких смесей достигают испарением в глубоком вакууме, т. е. при температуре ниже точки их испарения. Метод применим для разделения высокомолекулярных и термически нестойких органических веществ.

При *отгонке* определяемый компонент выделяют из жидкой или твердой пробы в виде газа. Таким способом можно легко отделить ион аммония от других катионов в растворе (после превращения его в аммиак под действием щелочи). На этом основано качественное определение NH_4^+ (см. гл. 6). Аналогичным образом по выделению CO_2 при обработке пробы нелетучей кислотой проводят качественный и количественный анализ карбонатов. К методам отгонки относят также процессы дегидратации и термического разложения. Посредством дегидратации различных твердых образцов при температуре выше 100°C определяют в них содержание воды. Термическое разложение, наряду с сухим и мокрым озолением, применяют при анализе органических и биологических объектов для перевода определяемых компонентов в удобную для анализа форму.

Разделение *сублимацией* состоит из перевода твердого вещества в газообразное, минуя жидкую фазу, с последующим его осаждением в твердом виде при охлаждении. Этот метод обычно применяют, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворяются и не могут быть разделены дистилляцией. Сублимацию используют, в частности, для определения примесей в солях аммония.

В неорганическом анализе дистилляционными методами отделяют мышьяк, сурьму и олово в виде галогенидов, хром – в виде CrO_2Cl_2 , осмий и рутений – в виде тетраоксидов. При определении кремния в силикатах его отделяют в виде SiF_4 . Серу в форме сульфитных и сульфидных ионов обычно выделяют в виде SO_2 и H_2S после подкисления анализируемого раствора. Галогены можно отогнать из водного раствора в виде свободных элементов (часто после селективного окисления) и галогеноводородов. Из трудноплавящихся веществ смеси металлов можно выделить в элементарном виде нагреванием при высокой температуре. Наоборот, в легколетучих веществах (например, кислотах) содержание металлов определяют после полного или частичного отделения основного вещества дистилляцией. Примером использования рассматриваемых методов для очистки веществ служит дистилляция воды – стандартная операция в практике аналитических лабораторий. Методом сублимации можно хорошо очистить иод или некоторые органические соединения (например, 8-гидроксихинолин).

Широкое распространение дистилляционных методов обусловлено их экспрессностью, простотой, высокой степенью абсолютного концентрирования. Например, простой отгонкой растворителя (т. е. макрокомпонента) или его части можно заметно повысить концентрацию определяемого вещества. При концентрировании выпариванием необходимо только, чтобы концентрируемое вещество было нелетучим и минимально терялось в условиях отгонки. Для этой цели

применяют специальные концентрирующие устройства, в частности ротационный и центрифужный испарители. Отметим, что такой вариант концентрирования удобно сочетать, к примеру, с экстракцией.

Электрохимические методы разделения и концентрирования. Основаны на избирательном распределении компонентов в двухфазной или однофазной системе в результате различия в электрохимических или электрокинетических свойствах. К этим методам относят электровыделение, внутренний электролиз (цементацию), электрофорез, электродиализ, электрофильтрацию и др.

Среди электрохимических методов наибольшее применение находит *метод электролитического выделения*, основанный на количественном выделении на ртутном или твердом катоде под действием постоянного тока и при регулируемом потенциале более легко восстанавливаемых компонентов смеси (определяемых или мешающих). В частности, при электролизе на ртутном электроде (амальгамирование) осаждаются металлы, восстанавливающиеся легче, чем цинк. При этом ионы щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия и некоторых других металлов, имеющих более высокие значения потенциалов восстановления, остаются в растворе. По завершении электролиза амальгаму можно разрушить нагреванием или под действием азотной кислоты. Под действием электрического тока осаждаются не только металлы, но и оксиды, например PbO_2 и MnO_2 – на аноде и оксиды молибдена и урана – на катоде.

При *внутреннем электролизе*, проводимом без наложения внешнего напряжения, происходит выделение (цементация) менее активного металла более активным металлом на катоде подходящего гальванического элемента, помещаемого в анализируемый раствор. Металл, на поверхности которого осаждают определяемые компоненты, называют цементирующим. В качестве цементирующих металлов можно использовать Al, Mg, Cd, Zn, Fe.

Электрофорез применяют для разделения заряженных частиц. В основе метода лежат различия в скорости перемещения разделяемых компонентов в электрическом поле. Различают электрофорез в растворе электролита и на носителях (в геле или на бумаге). Мицеллярная электрокинетическая хроматография, как разновидность электрофореза, предназначена для разделения электронейтральных соединений. Вследствие небольшой по массе разделяемых веществ емкости современных вариантов метода их применение на этапе подготовки проб ограничено. С другой стороны, они имеют все черты и достоинства комбинированного метода анализа, в котором стадии концентрирования и разделения объединены непосредственно с определением разделенных компонентов.

Электродиализом называют процесс диффузии разделяемых ионов через поры мембраны, регулируемый наложением напряжения постоянного тока.

Другие методы. Коротко остановимся на некоторых других методах разделения и концентрирования.

Метод управляемой кристаллизации относят к методам разделения и концентрирования, основанным на изменении агрегатного состояния разделяемых веществ под заданным воздействием внешних условий (например, температуры). Его подразделяют на кристаллизацию из расплава и из раствора. В последнем случае растворенные вещества кристаллизуют либо охлаждением раствора (кристаллизация вымораживанием), либо нагреванием (кристаллизация испарением). Многократную кристаллизацию из расплава с постоянным перемещением узкой зоны плавления вдоль твердого образца называют *зонной плавкой*. Микрокомпоненты за счет различной растворимости в жидкой и твердой фазах концентрируются при этом в расплавленной зоне и постепенно переносятся в конец пробы. Зонную плавку применяют для очистки веществ, для разделения двухкомпонентных смесей или для обогащения.

Диффузия – метод разделения веществ в газообразном и жидком состоянии при протекании через пористые материалы (мембраны) под действием градиента концентрации или давления. Особый вариант диффузии представляет термодиффузия, при которой разделение происходит под влиянием температурного градиента.

В группу методов, основанных на различиях в скоростях движения разделяемых компонентов, входят также седиментация, ультрацентрифугирование, диализ, осмос и обратный осмос, фракционирование в поперечном поле.

В основу разделения и концентрирования веществ могут быть положены и другие эффекты, например различия в размерах (фильтрация) или смачивании (флотация).

ЛИТЕРАТУРА

- Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор / пер. с нем. под ред. Ю. А. Клячко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
- Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимовой. – М.: Химия, 1984. – 428 с.

- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б.* Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
- Мицуик А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / пер. с англ. под ред. Н. М. Кузьмина. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
- Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 267 с.
- Страмберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: учебник для химико-технологических вузов. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Т.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
- Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / под ред. Г. М. Кингстона., Л. Б. Джесси; пер. с англ. под ред. Н. М. Кузьмина. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
- Золотов Ю. А.* и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 351 с.
- Жуков А. Б.* и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
- Карпов Ю. А., Савостин А. П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ И ИХ ОЦЕНКА

Наряду с аналитическими характеристиками, такими как селективность (разрешающая способность), продолжительность и трудоемкость определений, методы анализа оценивают метрологическими параметрами. К ним относят правильность, воспроизводимость (точность), предел обнаружения и сходимости результатов анализа. Изучение метрологических параметров методов анализа является самостоятельной задачей важнейшего раздела аналитической химии, выделяемого под названием *хеометрики*. Совместное рассмотрение аналитических и метрологических характеристик позволяет оценить информативность метода, сравнивать методы анализа, выбирая наиболее подходящий из них. Математическая обработка результатов анализа, проводимая с целью расчета, оценки и улучшения метрологических параметров, основана на применении математической статистики и, в частности, дисперсионного, факторного и регрессионного анализа.

5.1. ВИДЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Целью определения того или иного компонента в пробе является установление его истинного содержания – τ . Однако эта задача может быть решена на практике лишь с тем или иным приближением, так как величина единичного определения x_i , полученная в результате выполнения анализа, всегда отличается от истинной ($x_i - \tau \neq 0$). Эту разницу между найденным и истинным результатами называют *абсолютной погрешностью* (ошибкой), или единичным отклонением d_i . Абсолютные погрешности выражают в единицах измеряемых величин. Погрешность может быть выражена и в относительных величинах (в %):

$$d_i = \frac{x_i - \tau}{\tau} \cdot 100\%.$$

В соответствии с математической статистикой единичный результат может отличаться от истинного в принципе на любую величину, поэтому для уменьшения неопределенности всегда выполняют серию из n параллельных определений, а результат выражают в виде сред-

него арифметического значения \bar{x} , которое является *математическим ожиданием* для выборки из n вариант:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n. \quad (5.1)$$

При этом \bar{x} в \sqrt{n} раз более точен по сравнению с x_i . Для генеральной совокупности результатов анализа при $n \rightarrow \infty$ среднеарифметические результаты, имеющие наибольшую доверительную вероятность, обозначают через μ . Однако получение большого числа параллельных определений затруднительно, и на практике обычно выполняют четыре-пять (но не менее трех), для которых рассчитывают \bar{x} . За действительное значение измеряемой величины τ обычно принимают рассчитанное содержание определяемого компонента (в случае анализа химически чистого вещества), его содержание в стандартном образце или результат определения, полученный при помощи стандартного метода анализа.

В аналитической практике выделяют три разновидности погрешностей, которые могут искажать результаты анализов при проявлении причин различной природы: случайные погрешности, систематические погрешности и промахи. *Случайные погрешности* обусловлены неявными факторами, меняющимися от опыта к опыту, и характеризуют понятие воспроизводимости метода (методики) анализа. *Систематическая погрешность* обусловлена причинами известной природы (или же причинами, которые могут быть выявлены при детальном рассмотрении методики). Ей соответствует понятие «правильность метода анализа». Понятие «точность» объединяет воспроизводимость и правильность метода анализа. Разница между случайными и систематическими отклонениями (d_i) заключается в том, что первые могут принимать различные значения с различными знаками, и для выборки достаточно большого объема число положительных отклонений должно быть равно числу отрицательных, вторые – постоянны как по значению, так и по знаку, хотя постоянство их по значению может быть абсолютным или относительным. Наконец, третий вид погрешности – *промах* – представляет собой отклонение, которое резко отличается по значению от других отклонений выборки и причиной которого является невнимательность или некомпетентность аналитика. Промахи и систематические ошибки, присутствующие в выборке результатов анализа, выявляются в результате ее статистической обработки.

Результаты химического анализа, наряду с результатами любых других измерений, могут рассматриваться как случайные. Случайными могут считаться и присущие этим результатам погрешности. Свойства случайных величин описываются законами математической статистики, в соответствии с которыми выборка вариант, состоящая из резуль-

татов анализа или их погрешностей, характеризуется определенной вероятностью P и размером n , или кратностью анализа. Выборка – дискретная, конечнозначная и ограниченная величина с неравномерным распределением составляющих ее вариант. Дискретность обуславливается точностью результата, конечнозначность – ограниченным значением n и интервалом определяемых концентраций (например, от 0 до 100%). Для малых выборок неравномерность распределения вариант не очевидна, однако при $n \geq 20\text{--}30$ можно заметить, что большая их доля группируется около среднего арифметического, а значительные отклонения от него редки. Причем чем больше отклонение, тем реже оно встречается, тем меньше его вероятность. То же самое можно отнести и к интервалу возможных значений случайных величин.

Математические ожидания (\bar{x}) для выборок различных размеров не совпадают точно так же, как и доли вариант в них, имеющих одинаковые знаки отклонений. Различие между случайной и систематической погрешностями становится несколько условным. Так, систематические погрешности, выявленные на фоне меньшей выборки, могут стать случайными на фоне большей, т. е. можно считать, что различие между систематической и случайной погрешностями зависит от их соотношения, вероятностей и размера выборки.

Первичной задачей статистической обработки результатов анализа является оценка надежности среднего арифметического \bar{x} , выявление, а затем и исключение промахов. Последующая задача статистической обработки результатов заключается в улучшении метрологических характеристик метода анализа, в сравнении методов анализа и т. д., другими словами, она носит исследовательский характер. Статистические исследования могут, например, проводиться в следующих направлениях.

1. С целью уменьшения случайной погрешности (улучшение воспроизводимости) результатов анализа. Для этого могут быть проведены оценки погрешностей отдельных этапов анализа, выявлены этапы с максимальными погрешностями, изучены условия проведения отдельных этапов анализа и предложены их варианты с меньшими погрешностями, что в конечном счете приведет к уменьшению ошибки результата анализа в целом.

2. С целью устранения систематических погрешностей (улучшение правильности).

3. С целью сравнения качества работы (по точности результатов анализа) двух приборов, аналитиков, лабораторий при определении того или иного компонента в веществе по стандартной методике анализа, т. е. для проверки сходимости результатов анализа.

4. С целью сравнения результатов различных методов анализа.

Практическим результатом метрологических исследований является усовершенствование известных методов анализа, аттестация новых, выбор адекватного метода для конкретного объекта, аттестация стандартных образцов, приборов, качества работы аналитиков или аналитических лабораторий.

5.2. ОЦЕНКА СЛУЧАЙНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ

Случайные отклонения результатов, характеризующие воспроизводимость методов анализа, являются статистическими величинами и определяются неявными факторами, изменяющимися от опыта к опыту. Воспроизводимость зависит от размера выборки и может быть точно найдена только при $n \rightarrow \infty$. Необходимо также отметить, что при этом $\bar{x} = \mu$ при отсутствии систематической погрешности. Оценка воспроизводимости выборки, состоящей из n вариантов, может быть проведена с использованием различных критериев.

1. *Среднее отклонение* – среднее арифметическое отдельных отклонений:

$$|\bar{d}| = \sum (x_i - \bar{x}) / n. \quad (5.2)$$

Пример 5.1. При определении содержания Na_2CO_3 в растворе соды (100 мл) путем прямого титрования его аликвотных частей раствором HCl были получены следующие результаты (в граммах): 0,2031; 0,2033; 0,2015; 0,2048; 0,2020.

Найти отклонения полученных результатов от среднего арифметического, среднее отклонение и среднеарифметическую относительную погрешность.

► Найдем среднее арифметическое результатов:

$$\bar{x} = (0,2031 + 0,2033 + 0,2015 + 0,2048 + 0,2020) / 5 = 0,2029 \text{ г.}$$

Среднее арифметическое значение округлено до четырех значащих цифр.

Единичные отклонения $|d_i|$:

$$d_1 = 0,2031 - 0,2029 = 0,0002;$$

$$d_2 = 0,2033 - 0,2029 = 0,0004;$$

$$d_3 = 0,2015 - 0,2029 = 0,0014;$$

$$d_4 = 0,2048 - 0,2029 = 0,0019;$$

$$d_5 = 0,2020 - 0,2029 = 0,0009.$$

Среднее отклонение:

$$|\bar{d}| = (0,0002 + 0,0004 + 0,0014 + 0,0019 + 0,0009) / 5 = 0,0010.$$

Среднеарифметическая относительная погрешность: $0,0010 / 0,2029 = 0,005$. ■

2. Отклонение от медианы. *Медиана* M представляет собой тот единичный результат выборки, по отношению к которому число меньших и больших значений равно. Если число вариантов четное, то медиану находят как среднее арифметическое значение из двух центральных величин. Медиана лучше характеризует центр распределения малой выборки, чем среднее арифметическое, так как не испытывает влияния одной или двух больших ошибок, если они располагаются по одну сторону от нее.

Пример 5.2. Найти медиану для выборки результатов, приведенных в примере 5.1.

► Расположим значения выборки в возрастающем порядке: 0,2015; 0,2020; 0,2031; 0,2033; 0,2048. Медианой выборки является значение 0,2031. Как и для среднего арифметического, можно определить отклонения от медианы каждого результата выборки и среднее отклонение от медианы. ■

3. Отклонение от моды. *Мода* – значение величины, наиболее часто встречающейся в выборке. Она пригодна для выборок относительно небольших размеров и для чисел, содержащих 2 или 3 значащие цифры. При симметричном распределении мода тождественна с \bar{x} и M .

4. Диапазон выборки, или *размах* варьирования R_s , который представляет собой разницу между максимальным и минимальным значениями.

5. Дисперсия и стандартное отклонение результатов. Эти критерии применяют наиболее часто для оценки воспроизводимости, так как они имеют теоретическое обоснование и являются наиболее точной ее характеристикой. *Стандартное отклонение* выборки вычисляют по уравнениям:

$$s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}, \quad (5.3)$$

$$s = \sqrt{\sum (x_i - \tau)^2 / n}. \quad (5.4)$$

В выражении (5.4) число степеней свободы (знаменатель) равно числу вариантов, так как известно истинное значение среднего, что возможно при анализе стандартных образцов или химически чистых веществ. Величину под корнем называют *дисперсией* s^2 . Стандартное отклонение выражают в абсолютных значениях величин измеренных вариантов выборки, она носит приближенный характер. При $n \rightarrow \infty$ величина $s \rightarrow \sigma$. Величина σ представляет собой истинное значение стандартного отклонения генеральной совокупности (генеральное стандартное отклонение), а значит, и истинную характеристику воспроизводи-

мости метода анализа. На практике s может быть заменена на σ при $n \geq 20$.

Абсолютная стандартная погрешность $|s|$ является характеристикой воспроизводимости единичного результата выборки и отражает сходимость ее вариантов. В качестве характеристики относительной случайной погрешности единичного результата анализа по рекомендации ИЮПАК выбраны коэффициенты вариации s_r и σ_r :

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}; \quad \sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}}.$$

Коэффициент вариации выражают в долях \bar{x} и записывают с одной значащей цифрой. Он может служить характеристикой воспроизводимости методики или метода анализа.

Пример 5.3. Рассчитать дисперсию и стандартное отклонение для выборки результатов, приведенных в примере 5.1.

► Так как значение μ неизвестно, то расчет производят по формуле (5.3). Сначала рассчитывают дисперсию:

$$s^2 = [(0,0002)^2 + (0,0004)^2 + (0,0014)^2 + (0,0019)^2 + (0,0009)^2]/4 = 164,5 \cdot 10^{-8}.$$

Стандартное отклонение есть $\sqrt{s^2}$; $s = 0,0013$ г. Приближенное значение стандартного отклонения s можно получить проще, исходя из диапазона выборки R_s :

$$s = \sigma/\sqrt{n} = (0,2048 - 0,2015)/\sqrt{5} = 0,0033/\sqrt{5} = 0,0015 \text{ г.} \blacksquare$$

Стандартное отклонение зависит в ряде случаев от определяемой концентрации, поэтому правильнее характеризовать воспроизводимость метода анализа для определенного интервала содержаний определяемого компонента, обрабатывая результаты нескольких выборок для проб с различным содержанием определяемого компонента. Однако совместная статистическая обработка выборок может быть корректна лишь в том случае, если различия между выборками носят случайный характер и все измеренные значения являются приближенными оценками одной генеральной совокупности. Такие выборки называют *равноточными*, а полученное в результате совместной обработки стандартное отклонение называют *средневзвешенным стандартным отклонением*. Проверку равноточности выборок можно провести их попарным сравнением при помощи критерия Фишера (F -критерий)

и t -критерия (критерий Стьюдента) при заданном уровне значимости*. Пример такого сравнения будет рассмотрен ниже. Если имеется m проб и для каждой выполнено по n_A параллельных определений, то для расчета средневзвешенной стандартной погрешности применяют следующую формулу:

$$s = \sqrt{\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_{m,i} - \bar{x}_m)^2] / (n - m)}, \quad (5.5)$$

где x_i – результат для m пробы; \bar{x} – средний результат для m пробы; n – число всех определений ($n = m n_A$); $(n - m)$ – число степеней свободы.

Стандартное отклонение может быть выражено в виде относительной величины s_r , которую называют *коэффициентом вариации*. Так, для выборки примера 5.1 $s_r = s/\bar{x} = 0,0013/0,2029 = 0,006$. Относительное стандартное отклонение выражают в виде величины с одной значащей цифрой. Абсолютное или относительное стандартное отклонение может меняться при переходе от одного интервала определяемых концентраций к другому. Однако закономерностей, общих для всех методов анализа, при этом не установлено. В ряде случаев между абсолютной стандартной погрешностью и концентрацией с установлена приближенная зависимость

$$\lg s = a \lg c + b,$$

где a и b – постоянные величины, причем $a \approx 0,5$.

Химические методы анализа характеризуются постоянным небольшим значением абсолютной стандартной погрешности в широком интервале определяемых содержаний, тогда как, например, атомно-эмиссионный спектральный анализ характеризуется стабильной относительной стандартной погрешностью. Вблизи предела обнаружения для всех методов анализа происходит резкий рост относительной стандартной погрешности.

5.3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

При $n \rightarrow \infty$ распределение результатов определений и их случайных погрешностей соответствует в большинстве случаев нормированному распределению Гаусса–Лапласа, которое описывает как вероятность (долю) P самого результата x , так и вероятность (долю) P той или иной

* Совместное одновременное сравнение равноточности нескольких выборок проводят также по критерию Бартлетта (κ^2 -критерий), если в каждой выборке $n \geq 6$, или по критерию Кохрена (G -критерий), если объемы выборок равны.

величины его погрешности σ в общем числе результатов или погрешностей (рис. 5.1). Площадь, получаемая при интегрировании кривой в пределах $-\infty \leq x \leq +\infty$, а следовательно, двусторонняя доверительная вероятность (P) всех результатов равна единице. При построении кривой распределения результатов по оси абсцисс по обе стороны от среднего результата \bar{x} откладывают величины $\bar{x} \pm u\sigma$, а при построении кривой распределения погрешностей по обе стороны от нулевой погрешности откладывают величины $u\sigma$. По оси ординат откладывают вероятность α результата x или его погрешности σ_x . Здесь u – коэффициент интегрирования, выраженный числом единиц $\sigma(u) = |x - \mu|/\sigma$; P – двусторонняя доверительная вероятность и α – односторонняя доверительная вероятность, причем $P = 2\alpha$.

Если проводить интегрирование в пределах от $-u\sigma$ до $+u\sigma$, то внутри интервала интегрирования находится $100P$ процентов результатов от бесконечного числа результатов измерений. Двусторонняя доверительная вероятность P представляет собой, таким образом, долю результатов (или погрешностей) от их общего числа, для которых стандартная погрешность не превышает $\pm u\sigma$. Для результатов (или их погрешностей), которые не попадают в рассматриваемый интервал, вводят понятие доли риска, или уровня значимости, $\beta = 1 - P$. Чем больше принятая доля риска β для единичного результата анализа или интервала результатов, тем меньше максимальная погрешность $u\sigma$ и, соответственно, коэффициент интегрирования u , характеризующие погрешность результата, и тем больше возможность завязать точность результата.

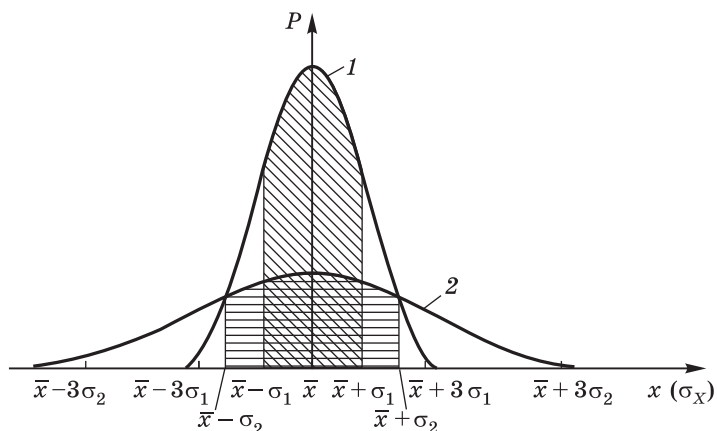


Рис. 5.1. Кривые нормального распределения σ_1 (1) и σ_2 (2) ($\sigma_2 = 2\sigma_1$). Заштрихованные площади соответствуют 68,26% результатов погрешностей при $u = 1$

Иногда в аналитической практике погрешность считают промахом, а результат исключается из генеральной совокупности или выборки при $\beta = 0,003$ ($P = 0,997$ и $u = 3,09$). Это так называемый трехсигмовый критерий уровня значимости. Чаще используют двухсигмовый критерий, тогда $\beta = 0,046$ ($P = 0,954$ и $u = 2,09$). Последний является более жестким при выявлении промахов или систематических погрешностей, так как из генеральной совокупности (выборки) исключается большее число вариантов, и менее жестким – при оценке точности результатов различных генеральных совокупностей, так как при сравнении исключаются большие погрешности. Выбор того или иного уровня значимости позволяет переводить результаты анализа из случайных в неслучайные (т. е. вызванные неслучайной причиной) и, соответственно, погрешности этих результатов – из разряда случайных в разряд промахов или систематических погрешностей. Конкретный выбор β зависит от практической цели анализа и степени важности полученного результата. С точки зрения математической статистики, строгость (надежность) полученного в лаборатории результата анализа тем выше, чем больше доверительная вероятность P , примененная при его оценке, так как при этом в выборку включаются все более отклоняющиеся от среднего арифметического \bar{x} варианты и уменьшается вероятность потерять случайные большие погрешности.

Обычно в аналитической химии применяют доверительную вероятность $P = 0,95$ или двухсигмовый критерий, но в особо важных случаях, например при анализе лекарственных препаратов, принимают $P = 0,99$. На практике превалирует стремление не потерять большие случайные погрешности, что может привести к необоснованному завышению точности, над риском включить в результат анализа промахи или систематические погрешности.

Вероятность P единичного результата анализа определяет предел интегрирования u или максимальное значение $u\sigma$, на которое этот результат может отличаться от μ , поэтому и сам единичный результат анализа имеет смысл только при указании интервала значений, в пределах которого он может изменяться. Этот интервал погрешностей $\pm u\sigma$, соответствующий принятому P , называют *доверительным интервалом*:

$$\mu - u\sigma < x_i < \mu + u\sigma.$$

Аналогичные рассуждения относятся и к среднему арифметическому, доверительный интервал которого равен $\pm u\sigma/\sqrt{n_A}$, где n_A – число параллельных определений:

$$\mu - \frac{u\sigma}{\sqrt{n_A}} < \bar{x} < \mu + \frac{u\sigma}{\sqrt{n_A}}. \quad (5.6)$$

Таблица 5.1. Значение вероятностей α стандартного нормированного распределения

u	α	u	α
0,01	0,0040	1,00	0,3413
0,05	0,0199	1,50	0,4332
0,10	0,0398	2,00	0,4772
0,20	0,0793	2,50	0,4938
0,30	0,1179	3,00	0,49865
0,40	0,1554	3,40	0,49966
0,50	0,1915	4,00	0,499968
0,75	0,2734	5,00	0,499997

Величина σ должна быть при этом точно известна, как, например, при выполнении определений стандартным методом анализа.

Величина \bar{x} без указания доверительного интервала лишена смысла. Чем больше P и, следовательно, чем больше u при $n \rightarrow \infty$ (генеральная совокупность), тем большее число результатов с большими ошибками попадает в доверительный интервал: при $u = 1$ величина $P = 68,3\%$; при $u = 1,96$ $P = 95\%$, при $u = 3,00$ $P = 99,74\%$. Для нормированного стандартного распределения Гаусса–Лапласа при известной генеральной стандартной ошибке σ легко найти доверительные вероятности α , когда случайная погрешность отдельного определения не превысит $\pm u\sigma$ (табл. 5.1), причем для симметричного интервала ($u_1 = u_2$) $P = 2\alpha$, для асимметричного двустороннего ($u_1 \neq u_2$) $P = \alpha_1 + \alpha_2$ и для интервала с двумя значениями одного знака ($u_2 > u_1$) $P = \alpha_2 - \alpha_1$. Оценка такого же рода для максимальных случайных погрешностей среднего результата проводится в соответствии с выражением $\sigma_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}$.

Пример 5.4. Оценкой точности работы студентов в практикуме по аналитической химии является относительная погрешность сдаваемого ими результата. Определить, можно ли считать сдаваемый результат промахом при использовании трехсигмового критерия, если содержание Na_2CO_3 , записанное в журнале преподавателя, составляет 0,2030 г, а результат, сдаваемый студентом, отличается от него на $\pm 2,0\%$ (отн.), обычно – это предельно допустимая ошибка в практикуме. Так как определение выполняют стандартным методом анализа, принимаем $\mu = 0,2030$; $s = 0,0013$ (см. пример 5.3) и распределение погрешностей соответствует нормированному стандартному распределению.

► Предельная абсолютная погрешность сдаваемого студентом результата равна $0,2030 \cdot 0,02 = 0,0041$ г. Тогда предельно приемлемый результат равен

$0,2030 + 0,0041 = 0,2071$ г. Нижний предел α_1 возможных значений результата анализа не ограничен, так как в их число попадают все значения, меньшие μ . Доверительная вероятность попадания результата в этот интервал равна 0,5. Кроме того, к значению α_1 необходимо прибавить вероятность α_2 попадания результата в интервал $0,2030-0,2071$.

Для этого интервала отклонение $d = 0,2071 - 0,2030 = 0,0041$; $u_2 = 0,0041/0,0013 = 3,15$. Тогда, аппроксимируя данные табл. 5.1, находим $\alpha_2 = 0,49903$. Двусторонняя доверительная вероятность $P = \alpha_1 + \alpha_2 = 0,5 + 0,49903 = 0,99903$ и уровень значимости $\beta = 1 - 0,99903 = 0,00097$. Для 3σ -критерия $P = 0,5 + 0,49865 = 0,99865$ и $\beta = 1 - 0,99865 = 0,00135$. Событие, вероятность которого определяется величиной $\beta = 0,00135$, можно считать промахом.

Рассчитаем предельно допустимую погрешность при 3σ -критерии: отклонение $d = 3,00 \cdot 0,0013 = 0,0039$, тогда $\sigma_2 = 0,0039/0,2030 = 0,019$ или 1,9%. При более жестком 2σ -критерии значимости по отношению к промахам $u_2 = 2,00$, отклонение от $\mu = 2,00 \cdot 0,0013 = 0,0026$ и предельная относительная погрешность составляет $0,0026/0,2030 = 0,013$ или 1,3%.

Таким образом, ограничение случайной погрешности в практикуме двумя процентами не является строгим как при двух- так и при трехсигмовом критерии*. ■

Для выборок с $n \leq 20$ для оценки x , \bar{x} и их погрешностей используют кривую t -распределения, которая по сравнению с кривой Гаусса является более пологой и тем более, чем меньше число вариантов n в выборке, т. е. вероятность больших погрешностей среди их общего числа еще более увеличивается с уменьшением числа вариантов. Кроме того, для t -распределения $\bar{x} \neq \mu$. При одной и той же вероятности P коэффициенты пределов интегрирования кривых t -распределения всегда больше коэффициентов кривой нормального распределения. Коэффициенты t -распределения, или коэффициенты распределения Стьюдента, зависят, таким образом, и от вероятности P , и от числа вариантов n . Доверительный интервал среднего арифметического выборки рассчитывают по формуле

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x} = \bar{x} \pm (t(P, n) s / \sqrt{n}). \quad (5.7)$$

Коэффициенты интегрирования t при выборочном интегрировании приведены в табл. 5.2.

* Аналогично поступают, если сдаваемый студентом результат меньше значения $\mu = 0,2030$ г.

Таблица 5.2. Табличные значения коэффициента Стьюдента

Число вариант n	Число степеней свободы $\nu = n - 1$	$t_{\text{табл}}$		
		$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	1	6,314	12,71	65,66
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,132	2,776	4,604
6	5	2,015	2,571	4,034
7	6	1,94	2,45	3,71
8	7	1,90	2,37	3,50
9	8	1,86	2,31	3,36
10	9	1,83	2,26	3,25
11	10	1,81	2,23	3,17
16	15	1,75	2,13	2,95
21	20	1,73	2,09	2,85

Пример 5.5. Найти доверительный интервал среднего арифметического для выборки результатов, приведенных в примере 5.1.

► Абсолютная стандартная погрешность выборки равна 0,0013, среднее арифметическое 0,2029, тогда $\Delta\bar{x} = t_{s/\sqrt{5}}$, или $\Delta x = 2,776 \cdot 0,0013/2,36 = 0,001862$. Так как точность погрешности среднего арифметического не может быть выше, чем точность этой величины, после округления для $P = 95\%$ получаем:

$$0,2029 - 0,0019 < \bar{x} < 0,2029 + 0,0019, \text{ или } 0,2010 < \bar{x} < 0,2048. \blacksquare$$

Так как погрешность среднего арифметического результата ($\Delta\bar{x}$) в \sqrt{n} раз меньше погрешности единичного результата, то воспроизводимость среднего арифметического может быть значительно улучшена для большей выборки. Однако при этом адекватно возрастает трудоемкость, длительность и стоимость анализа. В титриметрических методах анализа обычно проводят 3–4 параллельных титрования аликвот. При $n = 4$ случайная погрешность этой операции уменьшается в 2 раза. В гравиметрических методах обычно ограничиваются двумя параллельными определениями. В ряде методик с использованием физико-химических методов анализа возможно выполнить до нескольких сотен параллельных определений в час, например в случае непрерывного проточного анализа или проточно-инжекционного анализа. Однако необходимо также учитывать, что воспроизводимость метода анализа в целом зависит от всех составляющих его этапов.

Уравнение (5.7) может быть использовано и для характеристики предела обнаружения того или иного определяемого компонента пробы. *Предел обнаружения* данной методики анализа – минимальное количество (концентрация) компонента, которое может быть обнаружено с той или иной вероятностью P (см. также гл. 6). При уменьшении концентрации определяемого вещества в пробе наступает момент, когда аналитическая реакция уже не приводит к ожидаемому внешнему эффекту с доверительной вероятностью, равной единице. Например, при $P = 0,5$ только 50% всех результатов положительны, причем при дальнейшем уменьшении концентрации компонента P уменьшается. То же самое относится и к любому аналитическому сигналу.

На рис. 5.2 приведены кривые нормального распределения результатов определения для различных критериев предельно низких количеств (концентраций) вещества. Открываемому минимуму (наименьшему количеству вещества, содержащегося в 1 капле или 1 мл раствора, которое может быть однозначно обнаружено с помощью данной реакции) \bar{x}_{\min} соответствует кривая 2, которая характеризуется доверительной вероятностью $P = 0,5$, так как кривая распределения результатов холостого опыта $\bar{x}_{\text{х.оп.}}$ (определение выполняют по принятой методике анализа, но без определяемого вещества, – кривая 1) перекрывает ее наполовину. В данном случае с вероятностью $P = 0,5$ имеется риск «переоткрыть» определяемый компонент, т. е. принять сигнал холостого опыта за аналитический сигнал (погрешность второго рода). Кривая распределения результатов 3 соответствует пределу обнаружения $\bar{x}_{\text{пред.}}$ конкретной аналитической реакции. В данном

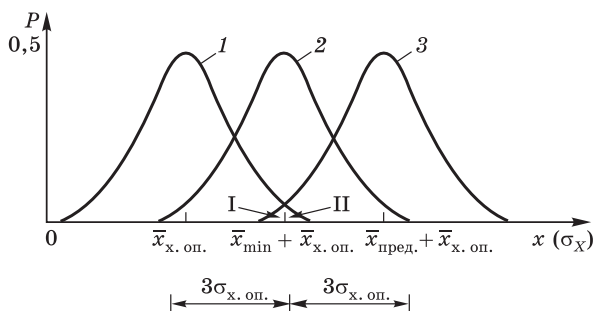


Рис. 5.2. Кривые нормального распределения предельно низких концентраций веществ (или их погрешностей):

1 – холостой опыт, $\bar{x}_{\text{х.оп.}}$; 2 – открываемый минимум, \bar{x}_{\min} ; 3 – предел обнаружения, $\bar{x}_{\text{пред.}}$; I, II – области погрешностей первого и второго рода для предела обнаружения

случае $P = 0,997$ (3 σ -критерий). Так как кривая 3 все же перекрывается кривой 1 холостого опыта, можно принять сигнал определяемого вещества за сигнал холостого опыта, т. е. «неоткрыть» вещество (погрешность первого рода).

Если считать, что погрешности первого и второго рода характеризуются нормальным распределением и что $\sigma_{\text{х.оп.}} \approx \sigma_{\text{мин}} \approx \sigma_{\text{пред.}}$, то критерии уровней значимости β погрешностей первого и второго рода также равны: $\beta = 1 - (0,5 + 0,4986) = 0,0014$ в случае 3 σ -критерия. Однако распределение результатов и их погрешностей вблизи предела обнаружения может не подчиняться нормальному закону распределения и 3 σ -критерий дает тогда значительно большие значения β . Для точного определения предела обнаружения необходимо установить (построить) кривые распределения результатов (погрешностей) холостого опыта и определяемого компонента для его концентраций, близких к пределу обнаружения, что является достаточно трудоемкой задачей.

Природа холостого сигнала может быть различна: наложение других аналитических сигналов, инструментальные шумы, загрязненность реактивов определяемым компонентом (реактивная погрешность). Последняя особенно часто наблюдается при определении низких концентраций таких распространенных элементов, как железо, кремний, кальций, натрий и некоторых других. Реактивную ошибку можно учесть или с помощью холостого опыта, результат которого вычитается из результата определения, или путем использования «холостого» раствора в качестве раствора сравнения в инструментальных методах анализа.

Если принять, что для рис. 5.2 $\bar{x}_{\text{х.оп.}}$ – содержание определяемого компонента, вносимого с реактивами, то

$$\bar{x}_{\text{мин}} = (\bar{x}_{\text{мин}} + \bar{x}_{\text{х.оп.}}) - \bar{x}_{\text{х.оп.}} = 3\sigma_{\text{х.оп.}},$$

$$\bar{x}_{\text{пред.}} = (\bar{x}_{\text{пред.}} + \bar{x}_{\text{х.оп.}}) - \bar{x}_{\text{х.оп.}} = 6\sigma_{\text{х.оп.}},$$

так как после вычитания из суммарного результата содержания определяемого компонента, внесенного в пробу с реактивами ($\bar{x}_{\text{х.оп.}}$), остается искомая величина. Из приведенных выражений видно, что предел обнаружения не зависит от результата холостого опыта, а определяется только его абсолютной стандартной погрешностью $\sigma_{\text{х.оп.}}$. Однако увеличение результата-значения, полученного в результате проведения холостого опыта, обычно влечет за собой и увеличение его погрешности, поэтому при росте загрязненности реактивов определяемым компонентом предел обнаружения будет ухудшаться (увеличиваться).

Предел обнаружения при данной стандартной ошибке $\sigma_{\text{х.оп.}}$ можно уменьшить, увеличивая число параллельных определений:

$$\bar{x}_{\text{пред.}} = 6\sigma_{\text{х.оп.}}/\sqrt{n_{\text{х.оп.}}} \quad (5.8)$$

Этот путь может быть использован в случае применения быстрых автоматических методов анализа в сочетании с обработкой результатов на ЭВМ, когда число параллельных определений $n_{\text{х.оп.}}$ может быть доведено до $n \cdot 10^2$.

Если холостой сигнал отсутствует, $\bar{x}_{\text{пред.}}$ будет определяться абсолютной погрешностью для нижнего предела определяемых данным методом содержаний (концентраций). Так, для титриметрического метода анализа в идеальном случае можно считать, что его абсолютная погрешность постоянна для широкого интервала объема титранта (V_T) и определяется капельной погрешностью бюретки, т. е. равна объему капли ($\sigma_V = 0,03$ мл). Для надежного фиксирования по бюретке минимального объема титранта на уровне 3σ -критерия доверительной вероятности необходимо, чтобы объем был хотя бы в 3 раза больше σ_V : $V_T \geq 3\sigma_V$. В этом случае относительная погрешность равна $\sigma_V/V_T = \sigma_V/3\sigma_V = 0,33$ (или 33%), а предел обнаружения титруемого вещества может быть рассчитан по минимальному объему титранта (0,09 мл) с минимально возможной концентрацией реагента. Присутствие в анализируемом растворе примесей, титруемых в данных условиях вместе с определяемым компонентом, будет вносить в результат систематическую погрешность и увеличивать предел обнаружения.

5.4. ИСКЛЮЧЕНИЕ ПРОМАХОВ ИЗ ВЫБОРКИ. РЕЗУЛЬТАТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

При небрежной работе аналитика полученные результаты не будут вариантами генеральной совокупности и должны быть из нее исключены, так как в противном случае среднее арифметическое значение и стандартная погрешность будут искажаться. В случае выборки результатов и трехсигмовой доверительной вероятности промахом считается результат, для которого отклонение $x_i - \bar{x} \geq 3\sigma$; если для промахов принят более жесткий двухсигмовый критерий ($P = 0,95$), то $x_i - \bar{x} \geq 2\sigma$; в этом случае доля риска β составляет уже 0,05 (5%), а не 0,003 (0,3%). Иногда для обнаружения в выборке промаха сначала рассчитывают значение стандартного отклонения s для всех вариантов, отбрасывают из выборки результат, который при выбранной доверительной вероятности оказался промахом, снова рассчитывают s , исключают варианты, которые не попадают в новую выборку, и т. д., пока промахи не будут отсутствовать.

Таблица 5.3. Табличные значения Q -критерия

Число вариант n	$Q_{\text{табл}}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Рассмотренный путь выявления промахов можно упростить, используя статистические критерии, например Q -тест (критерий). Варианты выборки располагают для этого в порядке возрастания и путем деления разности подвергаемой сомнению и соседней с ней варианты на диапазон выборки (R_s) находят расчетное значение $Q_{\text{расч}}$

$$Q_{\text{расч}} = (x_{i+1} - x_i) / R_s,$$

которое затем сравнивают с табличным значением $Q_{\text{табл}}$. Если $Q_{\text{расч}} \geq Q_{\text{табл}}$ (табл. 5.3), то проверяемый результат является промахом и его отбрасывают. Для выборки из трех вариантов проверку начинают с наименьшего значения. Если при этом наименьшее значение подлежит исключению, то дополнительно выполняют еще одно–два определения, применяют Q -тест к новой выборке при отсутствии промаха и рассчитывают среднее арифметическое. При $n > 3$ первой проверяют наибольшую варианту. Если она является промахом, то ее исключают, затем находят диапазон для новой выборки и для нее проверяют уже наименьшее значение и т. д.

Пример 5.6. Проверить наличие промахов в выборке результатов, приведенных в примере 5.1.

► Располагаем результаты в порядке их возрастания: 0,2015; 0,2020; 0,2031; 0,2033; 0,2048. Находим диапазон выборки: $R_s = 0,2048 - 0,2015 = 0,0033$, проверяем максимальную варианту, так как число вариант в выборке больше трех:

$$Q_{\text{расч}} = (0,2048 - 0,2033) / 0,0033 = 0,0015 / 0,0033 = 0,45.$$

При $P = 0,95$ $Q_{\text{табл}} = 0,73$ в случае выборки из пяти вариант. Так как $Q_{\text{расч}} < Q_{\text{табл}}$, то максимальное значение сохраняется и, следовательно, промахи в выборке отсутствуют. ■

Результаты статистической обработки при отсутствии промахов за-
носят в таблицу.

Таблица 5.4. Результаты статистической обработки выборки

n	\bar{x}	s^2	s	$\pm \frac{t(P,\nu)s}{\sqrt{n}}$	$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$

Выборку, из которой исключен промах при выбранной доверитель-
ной вероятности, вновь подвергают статистической обработке и т. д.

**5.5. СРАВНЕНИЕ ДВУХ ВЫБОРОК.
ОБНАРУЖЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ
ПОГРЕШНОСТЕЙ**

Надежность и объективность полученных результатов анализа – ос-
новные условия, позволяющие делать выводы при решении произ-
водственных и научных проблем. Определения того или иного ком-
понента в пробах при этом могут быть выполнены в разное время, на
различных приборах, разными аналитиками, в различных лаборатори-
ях, наконец, различными методами анализа, в том числе и вновь раз-
работанными. Поэтому тождественность полученных значений \bar{x} при
различных условиях должна быть строго оценена.

Статистическая оценка результатов анализа является относитель-
ной и заключается в сравнении в первую очередь стандартных по-
грешностей двух выборок, одна из которых является как бы эталон-
ной, и только затем – в сравнении средних арифметических значений.
Однородность выборок, т. е. их принадлежность к одной генераль-
ной совокупности, проверяют с помощью F -критерия. Если выборки
однородны, то сравнивают их средние арифметические при помощи
 t -критерия. Вывод об однородности или неоднородности двух сравни-
ваемых при помощи критерия Фишера выборок, или ответ на вопрос,
одинакова или неодинакова их стандартная погрешность, имеет боль-
шое практическое значение и позволяет решить следующие задачи,
требующие оценки точности сравниваемых вариантов:

1) оценить точность результатов определений, полученных двумя
аналитиками, т. е. качество их работы; оценить точность результатов,
полученных для различных приборов; сравнить качество работы двух
аналитических лабораторий и т. д.;

2) оценить точность нового метода анализа или точность определений того или иного компонента в объекте, анализируемом впервые при помощи стандартной методики путем сравнения исследуемой выборки с выборкой результатов анализа стандартных образцов;

3) контролировать качество выполнения серийных анализов, анализируя время от времени стандартные образцы;

4) оценить влияние на воспроизводимость изменения тех или иных условий анализа (изменения параметров методики анализа);

5) решить задачу о наличии или отсутствии зависимости стандартной погрешности от определяемого интервала (концентрации). Если в пределах исследуемого интервала содержаний подтверждается однородность выборок, то вычисляют средневзвешенную стандартную погрешность по формуле (5.5), которая важна для метрологической оценки метода анализа в целом.

Если однородность сравниваемых выборок доказана, то можно оценить статистическую неразличимость средних арифметических величин при помощи t -критерия или, наоборот, их различие в зависимости от решаемой практической задачи. Во втором случае подтверждается гипотеза о влиянии на исследуемый среднеарифметический результат систематической погрешности, если вторая выборка получена в результате анализа стандартных образцов (тогда \bar{x} можно заменить на μ) или по стандартной методике анализа. Например, сделать вывод о наличии или отсутствии систематической погрешности в среднем арифметическом исследуемого метода анализа (нового или с измененными параметрами) можно, сравнивая его со средним арифметическим равноточного с ним стандартного метода.

Сравнение дисперсий двух выборок при помощи критерия Фишера проводят следующим образом. Получают расчетное значение критерия по формуле:

$$F_{\text{расч}} = s_1^2/s_2^2, \quad (5.9)$$

подставляя в числитель большую из дисперсий. По таблице (табл. 5.5) находят теоретическое значение $F_{\text{табл}}$. Если $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, выборки принадлежат одной генеральной совокупности и, следовательно, равноточны. Число степеней свободы большей дисперсии $\nu_1 = n_1 - 1$ и, соответственно, для меньшей дисперсии $\nu_2 = n_2 - 1$. Обращает на себя внимание, что $F_{\text{табл}}$ сильнее зависит от числа степеней свободы выборки с меньшей стандартной погрешностью s_2 , т. е. имеющей большую точность, а также его значительное различие для двух приведенных доверительных вероятностей при одинаковых степенях свободы. Доверительная вероятность $P = 0,95$ является более жесткой, так как исключает из генеральной совокупности меньшую разницу вариантов.

Поэтому равноточность двух выборок, полученная при $P = 0,99$, может оказаться не доказанной при $P = 0,95$.

Таблица 5.5. Теоретические значения критерия Фишера

v_2	$F_{\text{табл}}$				
	$v_1 = 2$	$v_1 = 3$	$v_1 = 4$	$v_1 = 5$	$v_1 = 6$
$P = 0,95$					
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
$P = 0,99$					
2	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33
3	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91
4	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21
5	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67
6	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47

Сравнение средних арифметических двух выборок после доказательства их равноточности выполняют в следующей последовательности. Сначала рассчитывают коэффициент Стьюдента для данного числа степеней свободы ($v = n_1 + n_2 - 2$) по формулам:

$$t_{\text{расч}} = (|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|/s) \sqrt{n_1 n_2 / (n_1 + n_2)}, \quad (5.10)$$

где

$$s = \sqrt{[\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2] / (n_1 + n_2 - 2)}. \quad (5.11)$$

Полученное значение $t_{\text{расч}}$ сравнивают с теоретическим значением $t_{\text{табл}}$ (см. табл. 5.2) для выбранного уровня доверительной вероятности P . Если $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 вызвано случайными погрешностями, обусловленными воспроизводимостью при условиях сравниваемых выборок и, следовательно, систематическая погрешность отсутствует. Если необходимо оценить отклонение \bar{x} от теоретического содержания τ (анализ химически чистого вещества или стандартного образца), то вычисление $t_{\text{расч}}$ упрощается:

$$t_{\text{расч}} = (|\bar{x} - \tau|/s) \sqrt{n} \quad \text{при} \quad v = n - 1. \quad (5.12)$$

При отсутствии химически чистых или стандартных проб в первом приближении величинами, близкими к τ , можно считать среднее ариф-

метическое результатов определения данного компонента в одной и той же пробе, полученное стандартным методом при $n \geq 20$ и без наличия систематической погрешности.

Пример 5.7. При кислотно-основном титровании аликвотных частей того же раствора соды, что и в примере 5.1, но выполненном с применением нового индикатора, была получена следующая выборка результатов (в граммах): 0,2030; 0,2038; 0,2039; 0,2050. Оценить статистическую однородность стандартных отклонений обеих выборок и их средних арифметических значений.

► Применение Q -теста показало, что промахи во вновь полученной выборке отсутствуют. Рассчитанные ее метрологические характеристики следующие: $\bar{x}_2 = 0,2039$; $s_2^2 = 67,67 \cdot 10^{-8}$; $s_2 = 0,0008$. Таким образом, первая выборка результатов (см. пример 5.1), характеризуемая большей дисперсией, должна быть учтена в числителе при расчете величины $F_{\text{расч}}$:

$$F_{\text{расч}} = 164,5 \cdot 10^{-8} / (67,7 \cdot 10^{-8}) = 2,43.$$

Из табл. 5.5 находим $F_{\text{табл}}$, учитывая, что $v_2 = 3$, а $v_1 = 4$. Тогда $F_{\text{табл}} = 9,12$ для $P = 0,95$, что значительно превышает расчетное значение F -критерия. Практически из этого следует, что обе выборки равнозначны и применение нового индикатора не приводит к изменению точности результатов. Однако значение $F_{\text{расч}}$ все же указывает на некоторое различие в воспроизводимости, причем воспроизводимость для нового индикатора несколько выше, возможно вследствие несколько более резкого изменения окраски в конечной точке титрования. Так как $F_{\text{табл}}$ зависит в значительно большей степени от числа степеней свободы для выборки с меньшей дисперсией, то для окончательного решения задачи необходимо выполнить значительно большее число определений с новым индикатором.

Для ответа на вопрос об отсутствии систематической погрешности при титровании со вторым индикатором по сравнению с первым вариантом применением t -критерий, используя формулы (5.11), (5.12):

$$s = \sqrt{(658,0 \cdot 10^{-8} + 203,0 \cdot 10^{-8}) / (5 + 4 - 2)} = \sqrt{861 \cdot 10^{-8} / 7} = 0,0011;$$

$$t_{\text{расч}} = [(0,2039 - 0,2029) / 0,0011] \sqrt{5 \cdot 4 / (5 + 4)} = 0,9091 \sqrt{2,222} = 1,35.$$

Из табл. 5.2 находим $t_{\text{табл}}$, равное 2,37 для $v = 7$ ($v = v_1 + v_2 = 4 + 3$) и $P = 0,95$. Так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то применение нового индикатора не приводит к систематическим погрешностям при титровании. ■

Существуют также способы обнаружения систематических погрешностей, когда истинное содержание определяемого компонента в анализируемом веществе неизвестно.

5.6. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

Любой метод анализа включает ряд этапов (операций), и каждому из них присущи свои случайные и систематические погрешности. Систематические погрешности отдельного этапа анализа могут быть положительными или отрицательными, их причины устанавливаются с той или иной степенью легкости, и поэтому имеется возможность их оценки или устранения посредством усовершенствования методики. Если систематическая погрешность меньше случайной погрешности, служащей для аттестации метода анализа на принятом уровне доверительной вероятности, то считают, что систематическая погрешность в данном методе анализа отсутствует. В противном случае она должна быть учтена при расчете результата или в ходе выполнения определения.

Систематические погрешности разнообразны по своей природе и в той или иной мере специфичны для каждого метода. Их классификация основана на различных принципах. В зависимости от влияния количества (массы) определяемого вещества погрешности подразделяют на постоянные (аддитивные) и линейно изменяющиеся (пропорциональные, мультипликативные). В первом случае систематическая погрешность не коррелирует с количеством определяемого компонента, во втором – она пропорциональна ему. К постоянной систематической погрешности приводит, например, загрязнение реактивов определяемым компонентом (реактивная погрешность), а к линейно изменяющейся – погрешность в определении характеристик титранта. В зависимости от степени причинной обоснованности природы систематических погрешностей и возможности их учета выделяют: а) систематические погрешности известной природы, они могут быть рассчитаны и затем учтены путем введения соответствующей поправки; б) систематические погрешности известной природы, которые количественно неизвестны, но могут быть учтены в методике анализа; в) систематические погрешности невыясненной природы, которые количественно неизвестны.

К погрешностям типа а можно отнести погрешность взвешивания на воздухе, температурные погрешности определения объема и массы тел, индикаторные погрешности в титриметрии и т. д. К систематическим погрешностям типа б приводит разница между номинальным и реальным объемами мерной посуды (колбы, пипетки, бюретки), несоответствие состава и физико-химических свойств эталонов и проб,

загрязнение реактивов и т. д. Они могут быть учтены, например, при калибровке мерной посуды, при выполнении холостого определения, при тщательном выборе эталонных образцов. Наконец, систематические погрешности типа ν , наиболее трудно выясняемые на практике, могут быть устранены только после детальных метрологических исследований и, в частности, только после учета остальных видов погрешностей. Часто при этом необходимо рассмотреть более широкий круг явлений, чем обычно принимаемых в расчет, которые могут быть причиной систематических отклонений: продолжительность приготовления растворов, температура окружающей среды и ее колебания, загрязнение атмосферы и т. д. Наличие корреляции между влияющим фактором и систематической погрешностью устанавливают путем расчета коэффициента корреляции r .

При большой случайной погрешности взаимосвязь между двумя независимыми друг от друга величинами x и y смазывается и по мере ее роста результаты рассеиваются все в более широкой области значений, а связь между x и y становится все менее выраженной. Зависимость становится вероятностной (стохастическая зависимость), взаимосвязь рассматривается как корреляционная и может быть определена ковариацией:

$$COV_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / (m - 1),$$

где m — число пар значений x и y .

Зависимости $y = f(x)$ отвечает положение точек с координатами x , y на двумерной плоскости x — y . Часто величина x задается заранее, а y определяется экспериментально — расчетным путем. Для расчета коэффициента корреляции r ковариацию делят на стандартные отклонения x и y . В результате:

$$r = \frac{COV_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (5.13)$$

Величина r заключена в интервале $-1 \leq r \leq +1$.

При $r = +1$ имеется жесткая положительная зависимость между x и y , при $r = -1$ она также жесткая, но отрицательная. При $r = 0$ корреляция отсутствует. Если величины x и y линейно зависят друг от друга, то число степеней свободы (ν) становится равным $m - 2$, как, например, при расчете r между количеством титруемого компонента (x_i) и абсолютной стандартной погрешностью σ_i (y_i) его определения, когда между x и y существует линейная зависимость:

$$r(P, \nu) = \sum (x_i - \bar{x})(\sigma_i - \bar{\sigma}) / \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (\sigma_i - \bar{\sigma})^2}.$$

При небольших сериях измерений (небольшой выборке) при $n \leq 10$ среднеарифметические значения \bar{x} , $\bar{\sigma}$ могут быть заменены на срединные значения (медианы) этих выборок, которые в этом случае считаются надежными оценками генерального среднего μ – среднего арифметического генеральной совокупности.

Коэффициент корреляции является статистической величиной, т. е. значение r может быть определено с той или иной доверительной вероятностью P . В случае линейной зависимости корреляция наблюдается, если $r_{\text{расч}}$ (расчетное значение коэффициента) больше, чем $r_{\text{табл}}(P, \nu)$, где $\nu = m - 2$ (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Теоретические значения коэффициента корреляции $r_{\text{табл}}(P, \nu)$

$\nu = m - 2$	$P = 0,95$	$\nu = m - 2$	$P = 0,95$
1	1,00	6	0,71
2	0,95	7	0,67
3	0,88	8	0,63
4	0,81	9	0,60
5	0,75	10	0,58

5.7. СЛОЖЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ И СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Случайные погрешности отдельных стадий анализа влияют на его окончательный результат в соответствии с законом распространения погрешностей.

1. Если окончательный результат является суммой или разностью измерений на промежуточных этапах, то происходит сложение дисперсий случайных погрешностей:

$$\sigma_Y^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_i^2, \tag{5.14}$$

где 1, 2, ... , i – порядковый номер стадии анализа.

В соответствии с выражением (5.14) на случайную абсолютную погрешность окончательного результата наибольшее влияние будет оказывать погрешность наименее воспроизводимого этапа.

2. Если окончательный результат является произведением или частным результатом промежуточных этапов, то при этом суммируют квадраты относительных случайных погрешностей:

$$(\sigma_y/y)^2 = (\sigma_{x_1}/x)^2 + (\sigma_{x_2}/x_2)^2 + \dots + (\sigma_{x_i}/x_i)^2. \quad (5.15)$$

Влияние наименее воспроизводимого этапа будет столь же выраженным, как и в первом случае. Систематические погрешности при первом типе расчетов складываются в виде абсолютных величин с учетом их знаков:

$$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \dots + \Delta x_n,$$

а при втором типе – в виде относительных величин:

$$\Delta y/y = \Delta x_1/x_1 + \Delta x_2/x_2 + \dots + \Delta x_i/x_i.$$

Для пропорциональной зависимости типа $y = ax$, наиболее часто встречающейся в аналитической практике, пропорциональны как случайные, так и систематические абсолютные погрешности: $\sigma_y = a \sigma_x$ и $\Delta y = a \Delta x$, а относительные погрешности выражаются одинаково: $\sigma_y/y = \sigma_x/x$ и $\Delta y/y = \Delta x/x$.

Число значащих (достоверно известных) цифр в результате измерения определяется его величиной и ограничивается значением абсолютной стандартной погрешности, которую записывают в виде числа с одной значащей цифрой. Если результат выражен в виде десятичной дроби, то нули, находящиеся перед числом, являются незначащими, а стоящие в середине и конце числа не отличаются от других его цифр. Последняя цифра представляемого результата измерения недостоверна.

Результат анализа рассчитывают, исходя из результатов отдельных измерений и постоянных величин, и его недостоверность, абсолютная или относительная в зависимости от действующего в данном случае закона распространения погрешностей, будет определяться недостоверностью числа с максимальной погрешностью, используемого при расчете. Так, при расчете содержания (в граммах) соды в титруемой аликвотной части раствора с метиловым оранжевым (см. пример 5.1) используют формулу

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000$$

и, следовательно, действует закон накопления квадратов относительных случайных погрешностей (5.15). Максимальной относительной недостоверностью среди членов расчетного выражения характеризуется объем титранта, выражаемый в виде четырех значащих цифр (например, для содержания 0,2029 г соды объем титранта равен 14,18 мл), и, следовательно, относительная недостоверность результата анализа

должна быть такой же, т. е. он должен выражаться числом из четырех значащих цифр. Из этого также следует, что для улучшения воспроизводимости титриметрического метода определения соды в первую очередь необходимо провести исследования по уменьшению погрешности измерения объема титранта.

5.8. ПОГРЕШНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

5.8.1. Гравиметрический метод

Относительная суммарная случайная ошибка гравиметрического метода может быть рассчитана по выражению*

$$\sigma_m / m = \sqrt{(\sigma_g \sqrt{2} / g)^2 + (\sigma_{m(\Gamma\Phi)} \sqrt{2} / m(\Gamma\Phi))^2}, \quad (5.16)$$

где σ_m – абсолютная стандартная погрешность массы определяемого вещества, г; m – масса определяемого вещества, г; σ_g – погрешность взятия навески, г; g – навеска анализируемого вещества, г; $\sigma_{m(\Gamma\Phi)}$ – погрешность массы гравиметрической формы, г; $m(\Gamma\Phi)$ – масса гравиметрической формы, г.

При массе гравиметрической формы 0,5 г в случае кристаллического осадка и массе анализируемого вещества, например, 1 г относительную случайную погрешность рассчитывают по формуле (5.16).

Если принять, что $\sigma_g = \sigma_{m(\Gamma\Phi)} = 0,0002$, $\sigma_m / m = 5 \cdot 10^{-4} = 0,05\%$. Однако обычно массы навески и гравиметрической формы несколько меньше ($m(\Gamma\Phi) = 0,1$ г – для аморфных осадков и 0,5 г – для кристаллических), поэтому погрешность гравиметрического метода на практике составляет 0,1%. В лучших же случаях она может достигать 0,01%. Так как $m = Fm(\Gamma\Phi)$ (см. разд. 11.7) и если навеска g и масса гравиметрической формы $m(\Gamma\Phi)$ являются величинами одного порядка, то увеличение аналитического множителя F приводит к уменьшению суммарной погрешности вследствие или увеличения массы навески (фиксирована масса гравиметрической формы), или массы гравиметрической формы (фиксирована навеска). Благодаря высокой точности гравиметрический метод часто используют для аттестации эталонных образцов или как арбитражный. Систематические погрешности в гра-

* Коэффициент $\sqrt{2}$ в значениях относительных случайных погрешностей появляется вследствие того, что массу навески анализируемого вещества или массу гравиметрической формы получают как разность результатов двух взвешиваний: масса бюкса с веществом минус масса бюкса с остатками вещества.

виметрическом методе возникают за счет растворимости осадка при его осаждении и промывании, вследствие загрязненности реактивов, при работе с открытой посудой (разбрызгивание, пыль), взвешивании недостаточно охлажденных тиглей и т. д. В итоге, в конкретном гравиметрическом методе сумма систематических погрешностей должна быть меньше случайной погрешности.

5.8.2. Прямой титриметрический метод

Так как окончательный результат титриметрического определения получается при использовании математических действий умножения и деления, то относительная случайная погрешность результата может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_m / m = \sqrt{(\sigma_g / g)^2 + (\sigma_V / V)^2 + (\sigma_c / c)^2}, \quad (5.17)$$

где V – объем титранта, мл; σ_V – абсолютная стандартная погрешность измерения объема титранта, мл; c – концентрация раствора титранта (моль/л); σ_c – абсолютная стандартная погрешность определения молярности; g – навеска анализируемого вещества, г.

Из выражения видно, что для достижения минимальной относительной случайной погрешности титриметрического определения необходимо, чтобы навеска, объем титранта и его молярная концентрация были возможно большими. Для бюретки вместимостью 25 мл и молярной концентрации титранта 0,1 моль/л расход титранта при расчете навески для титриметрического определения принимают равным 20 мл. При использовании аналитических весов погрешность σ_g взвешивания составляет ~0,2 мг. Навеску g берут как разность масс бюкса с веществом и пустого бюкса: $g = g_k - g_n$. Так как $g_n \approx g_k$, вследствие того что масса навески незначительна по сравнению с массой бюкса, то в соответствии с законом распространения ошибок:

$$\sigma_g = \sqrt{\sigma_n^2 + \sigma_k^2} = \sqrt{2\sigma_n^2} = \sigma_n \sqrt{2}.$$

Если принять $\sigma_n = 0,0002$ г, то $\sigma_g = 0,0002 \cdot \sqrt{2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ г. Аналогично можно рассчитать абсолютную стандартную погрешность σ_V измерения объема титранта. Если принять $\sigma = 0,03$ мл (примерный объем капли), то $\sigma_V = 0,03 \cdot \sqrt{2} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ мл. Абсолютная стандартная погрешность определения молярной концентрации титранта является погрешностью эталонирования, так как в титриметрии количество (содержание) определяемого вещества определяется относительно количества вещества титранта, израсходованного на полное протекание

аналитической реакции. Вследствие этого тот или иной метод анализа не может быть более точным, чем точность приготовления используемого в нем эталона.

Используемые для сравнения стандартные образцы веществ характеризуются классом точности и имеют различные названия. Стандартные образцы, которые изготавливаются международными и национальными службами, соответствуют наиболее высокому классу точности. В титриметрии им соответствуют фиксаналы. Эталоны по химическому составу изготавливают также предприятия или аналитические лаборатории. Качество их аттестации ниже, чем стандартов. Наконец, часто эталонами могут быть химически чистые вещества (в титриметрии – первичные стандартные вещества). Эталонные растворы готовят сами аналитики.

В титриметрии отношение σ_c/c должно быть меньше 0,001 ($< 0,1\%$). Тогда относительная случайная погрешность титриметрического метода для $g = 0,1$ г и $V = 20$ мл:

$$\begin{aligned}\sigma_m/m &= \sqrt{(2,8 \cdot 10^{-4}/1 \cdot 10^{-1})^2 + (4,2 \cdot 10^{-2}/20)^2 + (1/1000)^2} = \\ &= \sqrt{7,8 \cdot 10^{-6} + 4,4 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6}} = 3,6 \cdot 10^{-3} (0,36\%).\end{aligned}$$

Видно, что максимальные погрешности вносят операции взвешивания вещества и измерения объема титранта. Их можно уменьшить, увеличивая разность отсчетов для аналитических весов и бюретки, т. е. увеличивая навеску и объем титранта.

Приведенный расчет относится к способу отдельных навесок. В способе пипетирования к указанным выше погрешностям прибавляют погрешность отбора аликвотных частей пипеткой, поэтому суммарная погрешность титрования будет больше. Уменьшить погрешность измерения объема титранта можно, переходя к микробюреткам, имеющим меньшую цену деления, однако при этом уменьшается и объем титранта, который помещают в бюретку.

Пример 5.8. Для определения содержания меди в латуни был использован иодометрический метод, отличающийся высокой точностью. Навеска сплава – $0,3617 (\pm 4 \cdot 10^{-4})$ г, вместимость мерной колбы – $100 (\pm 0,1)$ мл, объем пипетки – $10,00 (\pm 1 \cdot 10^{-2})$ мл, концентрация титранта раствора тиосульфата натрия – $0,05113 (\pm 8 \cdot 10^{-5})$ моль/л. В скобках указаны абсолютные стандартные отклонения. Определить абсолютное стандартное отклонение результата определения меди в сплаве (в %), если были получены следующие результаты титрования аликвот конечного раствора, содержащего медь (V , мл): 9,05; 9,01; 9,02; 8,98; 9,00.

► Массовая доля меди в латуни:

$$\omega(\text{Cu}), \% = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{к}} \cdot M(\text{Cu}) \cdot 100 / (V_{\text{п}} \cdot 1000 \cdot g),$$

где g – навеска латуни, г; $\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – средний объем раствора тиосульфата натрия, расходуемый на титрование аликвоты, содержащей медь, мл; $V_{\text{к}}$ – вместимость колбы, мл; $V_{\text{п}}$ – объем пипетки, мл.

1. Средний объем титранта:

$$\bar{V} = \frac{9,05 + 9,01 + 9,02 + 8,98 + 9,00}{5} = 9,012 \text{ мл.}$$

2. Абсолютное стандартное отклонение для \bar{V} :

$$s = \sqrt{\frac{(9,05 - 9,01)^2 + (9,01 - 9,01)^2 + (9,02 - 9,01)^2 + (8,98 - 9,01)^2 + (9,00 - 9,01)^2}{5 - 1}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ мл.}$$

3. Содержание меди в латуни:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{0,05113 \cdot 9,012 \cdot 100 \cdot 63,54 \cdot 100}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,3617} = 80,946\% \approx 80,95\%.$$

4. Относительные стандартные отклонения s_r величин, входящих в формулу для расчета содержания меди в латуни (%):

– для концентрации раствора тиосульфата натрия

$$s_r = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{0,05113} = 1,6 \cdot 10^{-3};$$

– для объема титранта

$$s_r = \frac{2,6 \cdot 10^{-2}}{9,012} = 2,9 \cdot 10^{-3};$$

– для объема колбы

$$s_r = \frac{0,1}{100} = 1,0 \cdot 10^{-3};$$

– для объема пипетки

$$s_r = \frac{0,01}{10,00} = 1,0 \cdot 10^{-3};$$

– для навески латуни

$$s_r = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,3617} = 1,1 \cdot 10^{-3}.$$

5. Относительное стандартное отклонение результата определения меди:

$$s_r = \sqrt{(1,6 \cdot 10^{-3})^2 + (2,9 \cdot 10^{-3})^2 + (1 \cdot 10^{-3})^2 + (1 \cdot 10^{-3})^2 + (1,1 \cdot 10^{-3})^2} = 3,8 \cdot 10^{-3}\%.$$

6. Абсолютное стандартное отклонение результата определения меди:

$$s = 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot 80,95 = 0,3076 \approx 0,31\%.$$

7. Записываем результат определения: $80,95 \pm 0,31\%$.

8. Так как недостоверность для абсолютной стандартной погрешности касается второй цифры после запятой, то результат округляем:

$$\omega(\text{Cu}) = 80,9 \pm 0,3\%.$$

Этот результат анализа соответствует единичному определению. Для среднего результата абсолютная стандартная погрешность будет меньше в \sqrt{n} раз, где n – число определений. Однако выборка ограничена, поэтому необходимо провести проверку с использованием критерия Стьюдента, т. е. перейти от σ_{x_i} к s_{x_i} . При этом для повышения надежности результата анализа ошибки прямых и косвенных измерений, входящих, например, в формулу для расчета содержания меди в латуни (в %), относят к доверительной вероятности $P = 0,95$, переходя таким образом к предельным ошибкам химического анализа. Также следует учесть разнократность измерений ошибок отдельных этапов и для повышения надежности результата выбрать минимальное число степеней свободы (v_{\min}). Если считать, что $v_{i,\min} = n_{i,\min} - 1 = 5 - 1 = 4$, где n_{\min} – число результатов титрования, абсолютная погрешность результата будет равна:

$$\frac{s(P, v)t}{\sqrt{n_{\min}}} = \frac{0,3 \cdot 2,776}{\sqrt{5}} = \frac{0,3 \cdot 2,776}{2,24} = 0,37\%.$$

Окончательно запишем: $80,9 \pm 0,4\%$. ■

Индикаторная погрешность титриметрических методов является систематической. Она может быть как аддитивной, так и мультипликативной. Например, в методе кислотно-основного титрования в случае сильных протолитов выделяют «протонную» ошибку, которая не зависит от концентрации титруемого протолита кислотного характера:

$$c(\text{H}^+) = 10^{-pT}.$$

Аналогична ей и «гидроксильная» ошибка, если в конечной точке титрования имеется избыток сильного основания:

$$c(\text{OH}^+) = 10^{pT-14},$$

где pT – показатель титрования применяемого индикатора.

Абсолютные значения этих систематических погрешностей не зависят от исходной концентрации сильной кислоты или сильного основания. Знак погрешности в данном случае отражает несоответствие

конечной точки титрования и точки эквивалентности, т. е. анализируемый раствор недотитрован (минус) или перетитрован (плюс). При титровании слабых кислот или слабых оснований индикаторная погрешность является пропорциональной (мультипликативной):

$$\Delta c(\text{HA}) = c(\text{HA}) 10^{pK_a - pT}, \quad \Delta c(\text{BOH}) = c(\text{BOH}) 10^{pK_b + pT - 14}.$$

Индикаторная погрешность в методе окислительно-восстановительного титрования с использованием обратимых окислительно-восстановительных индикаторов является постоянной и определяется близостью потенциала перехода окраски индикатора к потенциалу в точке эквивалентности рассматриваемой системы. В прямом комплексонометрическом титровании индикаторная погрешность определяется как

$$\Delta pM = pM_{\text{ктт}} - pM_{\text{тэ}},$$

где $pM_{\text{ктт}}$ – отрицательное значение логарифма концентрации свободных ионов металла в конечной точке титрования; $pM_{\text{тэ}}$ – то же для их концентрации в точке эквивалентности.

Относительная индикаторная ошибка $\sigma_{c(M)}/c(M)$ (в %) может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_{c(M)}/c(M) = 460 \Delta pM / \sqrt{c(M) \beta^{\text{усл}}(\text{MY})}, \quad (5.18)$$

где $c(M)$ – аналитическая концентрация иона металла; $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$ – условная константа устойчивости комплекса металла с комплексоном.

Из уравнения видно, что относительная ошибка тем меньше, чем выше устойчивость комплекса и больше общая концентрация титруемого иона металла. С удачно выбранным индикатором при визуальном титровании ΔpM обычно составляет $\pm 0,2$ – $0,5$ единиц и при $c(M) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$ должна быть $\sim 10^7$, чтобы относительная погрешность не превышала 1%. При $c(M) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л относительная погрешность не превышает уже 0,1%. Эти условия хорошо соблюдаются, например, при визуальном титровании раствором ЭДТА ионов магния при $pH = 10$ с индикатором эриохром черный Т. Уравнение (5.18) не учитывает вклад в результат от присутствия ионов металла, еще связанных с индикатором в точке эквивалентности, однако это несущественно, если $c(M)$ значительно превышает аналитическую концентрацию индикатора.

Физические и физико-химические методы анализа имеют в значительной степени общие виды погрешностей с химическими методами, так как включают такие операции, как взвешивание, измерение объема, разделение компонентов перед конечным определением, концен-

трирование и т. д., однако им присущи и собственные виды случайных и систематических погрешностей. Особенности погрешностей физических и физико-химических методов анализа определяются, с одной стороны, большим разнообразием природы используемых в них аналитических сигналов, а с другой – широким применением измерительной аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

- Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
- Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии / пер. с англ. с пред. Ю. П. Адлера. – М.: Мир, 1994. – 248 с.
- Алексеев Р. И., Коровин Ю. И.* Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. – М.: Атомиздат, 1972. – 72 с.
- Шаевич А. Б.* Аналитическая служба как система. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
- Кузнецов В. В., Ермоленко Ю. В., Семёнова И. Н.* Номенклатурные правила ИЮПАК в курсе аналитической химии: учебно-методическое пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – 72 с.
- Золотов Ю. А.* и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 351 с.
- Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.

Часть II

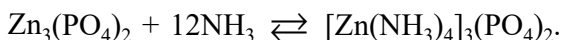
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для открытия или обнаружения ионов или молекул вещества используют качественные аналитические реакции. Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют *аналитической реакцией*. Качественные аналитические реакции проводят, добавляя к раствору анализируемого вещества другие вещества, называемые реагентами. Аналитические реакции могут протекать между жидкими, твердыми и газообразными веществами.

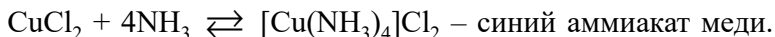
Практически все известные типы химических реакций (реакции осаждения, нейтрализации, окисления–восстановления, комплексообразования и т. д.) используют в химическом анализе для обнаружения ионов. Однако не всякая известная из курса неорганической химии реакция на катионы или анионы может быть пригодна для аналитических целей. Аналитическая реакция должна удовлетворять ряду требований, из которых важнейшие: реакция должна сопровождаться аналитическим признаком (сигналом), обладать низким пределом обнаружения. Аналитический признак – визуально наблюдаемое, инструментально фиксируемое изменение свойств веществ, вступающих в аналитические реакции.

К аналитическим признакам относят следующие.

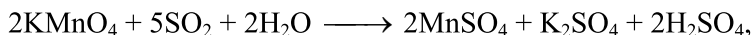
1. Образование (или растворение) осадка с определенными свойствами: цвет, растворимость в определенных растворителях, форма кристалла. Это может быть образование осадка типичной кристаллической формы, характерного цвета или вида (например, белый творожистый осадок AgCl ; бледно-розового цвета осадок MnS ; собранные пучки игл, заметные в поле зрения микроскопа, – осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При отделении, например, фосфата цинка от фосфата алюминия исследуют способность осадка фосфата цинка растворяться в водном растворе аммиака по реакции



2. Получение при действии реактива окрашенного растворимого соединения, например



Выделение газа с известными свойствами. При растворении в хлористоводородной кислоте CaCO_3 и CaSO_3 в обоих случаях выделяется газ, который при пропускании через баритовую воду образует внешне одинаковые осадки карбоната и сульфита бария соответственно. Следовательно, с помощью баритовой воды нельзя различить CO_2 и SO_2 . Если же пропустить каждый из газов через подкисленный серной кислотой разбавленный раствор перманганата калия, то CO_2 никаких изменений в окраске раствора не вызовет, а SO_2 с перманганатом калия будет реагировать как восстановитель:



что приведет к исчезновению малиновой окраски раствора перманганата калия.

Предел обнаружения – минимальное количество вещества, которое может быть определено данной реакцией с заданной вероятностью P , обозначают $c_{\min, P}$, где c – содержание (концентрация) данного компонента и P – вероятность, с которой осуществляется обнаружение. Для уверенного обнаружения вероятность должна быть близка к единице. Поэтому на практике в основном пользуются пределом обнаружения при $P = 0,95$. Предел обнаружения – это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным. В современном качественном анализе обычно применяют реакции обнаружения ионов с пределом обнаружения 0,1 мкг (10^{-7} г) в 1 мл раствора. Снизить предел обнаружения в химическом анализе можно различными приемами: капельной реакцией на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке, применением органических реагентов, экстракцией (переведением в органическую фазу) и др.

6.1. ТИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Весь арсенал химических реакций, которым располагают аналитики, можно подразделить на реакции общие, групповые, селективные и специфичные.

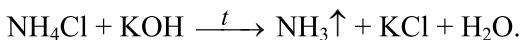
Общие реакции – реакции, аналитические признаки которых одинаковы для многих ионов. Применяемый реагент также называют общим. При анализе смеси катионов в качестве общих реакций исполь-

зуют осаждение гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов и т. д. Полученные осадки обладают различной растворимостью в кислотах, основаниях, растворах аммиака (гл. 9, табл. 9.1–9.7). Можно создать определенные условия (рН среды, присутствие солей аммония), когда с помощью общего реагента будут осаждаться только некоторые ионы. В этом случае общий реагент становится групповым. Например, осадки фосфатов образуют подавляющее большинство катионов (поэтому фосфат аммония является общим реагентом), но фосфаты лишь ряда катионов растворимы в растворе аммиака с образованием аммиакатов (растворимых комплексов): фосфат аммония в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждает определенную группу катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}) и из общего реагента становится групповым, а реакцию называют групповой.

Групповые реакции – это частный случай общих реакций, используемых в конкретных условиях для выделения определенной группы ионов, обладающих близкими свойствами. Общие и групповые реакции применяют для выделения и разделения ионов сложной смеси.

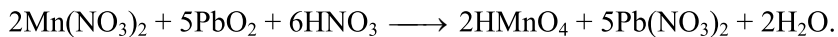
Селективными, или избирательными, называют реакции, позволяющие в смеси ионов обнаруживать ограниченное число катионов или анионов. Так, при действии NH_4SCN на смесь катионов только два катиона образуют растворимые окрашенные комплексные соединения: $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Специфическими называют аналитические реакции, аналитический признак (эффект) которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Таких реакций крайне мало. Ионы аммония, к примеру, можно обнаружить в смеси ионов, действуя на анализируемые образцы избытком раствора щелочи:



Выделяющийся аммиак легко обнаружить по изменению цвета индикаторной бумаги или органолептически (по запаху).

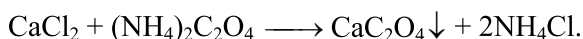
Реакцией Крума (реагент PbO_2 , концентрированная HNO_3) в смеси катионов можно обнаружить ионы Mn^{2+} (при отсутствии Cl^-). Аналитический признак этой реакции – появление малиновой окраски раствора, обусловленной появлением перманганат-ионов:



Селективные и специфические реакции в качественном анализе называют качественными характерными (или частными) реакциями.

Деление реакций на общие и селективные довольно условное. Покажем это на двух примерах.

Если из смеси, содержащей катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , удалить ионы бария и стронция, то для обнаружения Ca^{2+} успешно используют реакцию с оксалат-ионами:



Известно, что оксалат аммония – общий реагент на ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} ; во всех случаях выпадают внешне похожие осадки белого цвета, нерастворимые в уксусной кислоте.

Раствор KI реагирует с рядом катионов с образованием осадков. Если катионы присутствуют вместе, при добавлении иодида калия выпадает осадок, по окраске которого нельзя сделать какого-либо определенного вывода. Картина изменится, если на катионы будем действовать раствором KI после их разделения. Тогда осадок красного цвета дают ионы Hg^{2+} (HgI_2), желтого цвета – Pb^{2+} (PbI_2), светло-желтого – Ag^+ (AgI).

Селективность реакции можно повысить, изменив условия проведения реакции (рН) или маскируя мешающие ионы. Маскированием называют уменьшение концентрации в растворе мешающего иона ниже предела его обнаружения с используемым реагентом. Часто мешающие ионы связывают в комплекс, устойчивость которого больше, чем устойчивость комплекса с реагентом. Например, обнаружить ион Co^{2+} с помощью NH_4SCN можно в присутствии ионов Fe^{3+} , связав ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс FeF_3 ($\lg \beta = 11,86$), который прочнее комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ($\lg \beta = 3,23$). Ионы Co^{2+} с F^- не взаимодействуют. Поэтому красная окраска $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ не возникает, и в растворе обнаруживают синий комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Если невозможно провести маскирование мешающих ионов в растворе комплексообразованием или изменением степени окисления, прибегают к удалению их из раствора методами осаждения, экстракции органическими растворителями, хроматографии, т. е. избирательным распределением мешающих и определяемых ионов между разными несмешивающимися фазами.

6.2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Достигнуть нужного эффекта конкретной аналитической реакции возможно лишь при условии строгого соблюдения оптимальных условий ее проведения. Оптимальные условия определяются концентрацией реагирующих веществ, рН среды, температурным режимом, способом

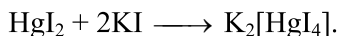
проведения реакции, приемом наблюдения, учетом влияния посторонних ионов. Рассмотрим некоторые примеры.

Чтобы образовался какой-либо осадок, надо с помощью определенного реагента создать в реакционной среде условия, при которых получается пересыщенный раствор. Заметим, не всегда для создания условий пересыщения раствора ионами, образующими в дальнейшем осадок, следует прибавлять избыток реагента. В присутствии избытка реагента реакция может не заканчиваться на стадии образования осадка, а протекать далее. При этом ожидаемый эффект реакции будет либо «смазан», либо вообще отсутствовать.

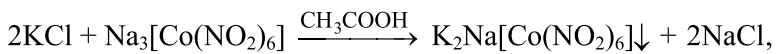
Например, при обнаружении ионов Hg^{2+} с помощью KI по реакции



в случае избытка реагента KI вместо осадка ярко-красного цвета HgI_2 образуется растворимое комплексное соединение, окрашивающее раствор в бледно-желтый цвет:



Влияние рН среды наглядно видно при проведении реакций обнаружения K^+ в соединениях KCl и KOH с помощью реагента гексанитрокобальтата натрия:



В первом случае получается ожидаемый осадок желтого цвета $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, а во втором – черного цвета гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$, образующийся в результате разрушения реагента OH^- -ионами. Чтобы обнаружить ионы K^+ в соединениях KOH , K_2S и KI с помощью гексанитрокобальтата натрия, потребуется предварительно удалить ионы OH^- , S^{2-} и I^- (гидроксид-ионы – реакцией нейтрализации, а сульфид- и иодид-ионы – например, осаждением в виде малорастворимых солей Ag_2S и AgI). В противном случае реагент будет разрушаться перечисленными анионами. Оптимальные условия проведения этой реакции: рН 3–7, довольно концентрированный раствор, нагревание, отсутствие ионов NH_4^+ , которые дают такой же желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ И ДРОБНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для проведения качественного анализа неорганического вещества, как правило, его переводят в раствор, и практически задача сводится к обнаружению катионов и анионов. Очень редко в анализе необходима идентификация вещества, т. е. подтверждение уже известного состава с помощью химических реакций и определение присущих веществу физических констант (частота и интенсивность полос поглощения в различных спектрах, плотность и т. д.). Если состав анализируемого раствора при этом несложен, можно проводить анализ дробным методом. Когда же анализируемый раствор имеет неизвестный и сложный состав, для обнаружения входящих в него катионов и анионов применяют систематический метод анализа.

В *дробном методе анализа* все катионы делят на три группы, включающие соответственно *s*-, *p*- и *d*-элементы. В идеальном случае в дробном анализе применяют специфические реакции, которые позволяют обнаружить один ион в присутствии всех остальных ионов в любой последовательности в отдельных порциях анализируемого раствора. Как было уже указано, специфических реакций известно немного. Поэтому в дробном методе анализа качественные характерные реакции проводят после предварительного маскирования или удаления мешающих ионов перечисленными выше методами.

Систематический метод анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих групп и подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

Таким образом, при систематическом ходе анализа прибегают к обнаружению индивидуальных ионов после того, как все другие ионы, реагирующие с избранным реагентом, будут отделены от них действием групповых реагентов.

Название систематического метода анализа определяется групповыми реагентами. *Классическим методом анализа катионов* является сероводородный, основанный на образовании сульфидов или сернистых соединений при взаимодействии солей с сероводородом (табл. 7.1). В этом методе из смеси катионов последовательно выделяют I группу действием 2М-го раствора HCl, затем II группу – действием H_2S при $\text{pH} = 0,5$, III группу – действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH} = 9,2$, IV группу – действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH} = 9,2$; в растворе остается V группа катионов. Сюда же можно отнести методы, основанные на применении заместителей H_2S , которые в водной среде образуют сульфид-ионы. В качестве сульфидсодержащих заместителей предложены сульфид аммония, сульфид натрия, тиомочевина, тιοацетамид, тиосульфат и другие вещества.

Широко распространены так называемые бессероводородные методы анализа. Наиболее часто применяют кислотно-щелочной (табл. 7.2) и аммиачно-фосфатный методы (табл. 7.3). Порядок добавления реактивов в кислотно-щелочном методе соответствует нумерации групп в таблицах. С изменением группового реагента меняется состав групп катионов, поэтому каждый из систематических методов анализа имеет свою аналитическую групповую классификацию, свое деление катионов на аналитические группы.

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. До сих пор нет реагентов, которые аналогично сероводороду позволяли бы разделить анионы на группы. Групповые реагенты применяют в анализе смеси анионов лишь в предварительных испытаниях, имеющих целью установить присутствие или отсутствие той или иной группы анионов.

Из *групповых реагентов на анионы* перечислим следующие:

- 1) реагенты, разлагающие вещества с выделением газов (разбавленные HCl и H_2SO_4);
- 2) реагенты, выделяющие анионы из растворов в виде трудно-растворимых осадков (BaCl_2 в нейтральной среде; AgNO_3 в 2М-ном растворе HNO_3);
- 3) реагенты-восстановители (например, KI);
- 4) реагенты-окислители (например, KMnO_4 , концентрированная H_2SO_4 , I_2 в KI).

По наиболее простой классификации, основанной на растворимости солей бария, анионы делят на две группы. К первой группе относят анионы, образующие растворимые в воде соли бария: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- . Ко второй группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде

Таблица 7.1. Классификация катионов в сероводородном методе систематического качественного анализа с применением групповых реагентов

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
HCl, 2М-ный раствор	H ₂ S, pH = 0,5	(NH ₄) ₂ S, pH = 9,2	(NH ₄) ₂ CO ₃ , pH = 9,2	нет
хлориды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах	сульфиды (или сернистые соединения), нерастворимые в воде и в разбавленных кислотах сернистые соединения катионов второй подгруппы, растворимые в полисульфиде аммония с образованием тиосолей	сульфиды (или гидроксиды), нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах	карбонаты, нерастворимые в воде	
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	1 подгруппа: Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Hg ²⁺ 2 подгруппа: As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ²⁺ , Sn ^{IV}	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

П р и м е ч а н и е. В некоторых учебниках и учебных пособиях используется обратная нумерация групп катионов.

Таблица 7.2. Классификация катионов в кислотно-щелочном методе систематического качественного анализа с применением групповых реагентов

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа	VI группа
HCl, 2М-ный раствор	H ₂ SO ₄ , 1М-ный раствор	NaOH, H ₂ O ₂ (избыток)	NH ₃ , H ₂ O ₂ (водный р-р)	NH ₃ (водный р-р)	нет
хлориды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах	сульфаты, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах	гидроксиды, растворимые в избытке щелочи и CrO ₄ ²⁻	гидроксиды, нерастворимые в избытке аммиака	гидроксиды, растворимые в избытке аммиака; гидроксид магния растворимый в растворах солей аммония	
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , As ^{III} , As ^V	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sb ^{III} , Sb ^V , Bi ³⁺	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Hg ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

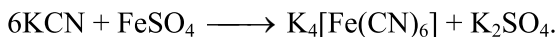
Таблица 7.3. Классификация катионов в аммиачно-фосфатном методе систематического качественного анализа с применением групповых реагентов

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
HCl, 2М-ный раствор	HNO ₃ , 6М-ный раствор	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₃ · H ₂ O	NH ₃ · H ₂ O	нет
хлориды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах	метасурьмяная и метаоловянная кислоты, нерастворимые в воде; метаоловянная кислота адсорбирует мышьяковую кислоту	фосфаты, нерастворимые в водном растворе аммиака; фосфаты катионов первой подгруппы, растворимые в уксусной кислоте; фосфаты катионов второй подгруппы, нерастворимые в уксусной кислоте	фосфаты, растворимые в водном растворе аммиака	
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ^{IV} , Sn ²⁺	1 подгруппа: Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , 2 подгруппа: Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺

соли бария: F^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, PO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} .

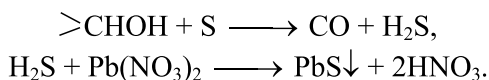
Качественный анализ неорганических и органических веществ существенно различается из-за их специфических свойств. Химические методы анализа органических веществ делятся на элементный, функциональный и молекулярный.

Элементный анализ – обнаружение элементов, входящих в молекулу органического вещества (C, H, O, N, S, P, Cl и др.). В большинстве случаев органическое вещество предварительно разлагают, продукты разложения растворяют и, применяя методы неорганического качественного анализа, обнаруживают интересующие элементы. Например, при обнаружении азота пробу сплавляют с металлическим калием, и образующийся KCN дает с $FeSO_4$ гексацианоферрат(II) калия:

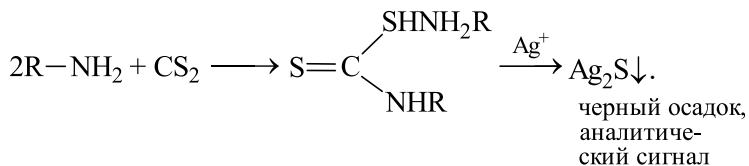


При добавлении ионов Fe^{3+} образуется осадок берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$ (аналитический сигнал на присутствие азота).

Функциональный анализ – определение типа функциональной группы, входящей в исследуемое вещество. Реакции, используемые для определения функциональной группы, отличаются от реакций катионов и анионов в неорганическом анализе, хотя их часто используют на конечном этапе анализа. Например, нелетучие вторичные спирты при нагревании с серой дают H_2S , который обнаруживают по черному осадку PbS :



Для идентификации первичных и вторичных алифатических аминов используют реакцию с сероуглеродом:



Молекулярный анализ сводится к установлению полного состава соединений с определенными ранее функциональными группами. Он может быть проведен химическими методами, но в основном его проводят, применяя физические и физико-химические методы анализа. В любом методе анализа неорганических и органических соединений широко используют методы инфракрасной спектроскопии, спектроско-

пии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию, эмиссионный спектральный анализ, виды хроматографии, а также их сочетания.

В настоящее время в практике качественного анализа широко используются химические тесты.

Тест-методы используют для предварительной оценки наличия и содержания компонентов, для оценки обобщенных показателей изучаемого объекта, например, общего содержания тяжелых металлов в воде, определения жесткости воды, pH. Особое значение имеют тест-методы для анализа «на месте», вне лаборатории, в частности для контроля объектов окружающей среды, питьевой воды, пищи и т. д.; для проведения экспресс-анализов в критических ситуациях «на месте» в режиме реального времени и др.

В качестве средств для тест-методов химического анализа применяют индикаторные бумаги, индикаторные порошки и трубки, таблетки и др. Для проведения тест-определений используют реакции всех основных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования, реакции органического синтеза. В зависимости от цели тест-методов (качественный, полуколичественный или количественный анализ) применяют различные системы регистрации: визуальные (сравнение с цветными шкалами, капельный анализ, измерение длины окрашенной зоны в индикаторной трубке и т. д.); визуально-колориметрические. Создан ряд аналитических приборов карманного типа, используемых в комбинации с тест-наборами реагентов (колориметры, фотометры, pH-метры, химические дозиметры, капельницы для титрования и т. д.).

Например, качественное обнаружение свинца в водах в диапазоне 20–500 мг/л можно проводить с использованием фильтровальной бумаги, пропитанной родизонатом натрия, по образованию фиолетового или красного осадка. Чувствительность определения свинца – 2 мг/л. Определению мешают барий, сульфид- и сульфит-ионы, содержащиеся в количестве более 10 мг/л. Для определения количественного содержания свинца применяют индикаторные трубки, заполненные индикаторным порошком. После добавления комплексообразующего реагента – раствора родизоната натрия – к анализируемой пробе и пропускания раствора через индикаторную трубку в ней возникает окрашенная зона, длина которой прямо пропорциональна содержанию свинца в анализируемом растворе. Диапазон определяемых содержаний составляет от 10 до 80 мг/л.

Основные операции качественного анализа связаны с проведением реакций обнаружения (идентификации) и реакций разделения (отделения). Техника выполнения операций химического качественного анализа определяется методом выполнения анализа. В зависимости от массы анализируемого вещества и объема растворов, используемых для выполнения аналитических реакций, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При выполнении анализа *макрометодом* обычно берут пробу анализируемого вещества не менее 0,1 г и применяют объемы растворов от 10 мл до 1 л. Реакции в этом случае проводят в пробирках вместимостью 10–20 мл, химических стаканах или колбах; осадки отделяют от растворов путем фильтрования через бумажные фильтры.

При выполнении анализа *микрометодом* анализируемая проба составляет от 0,001 до 0,01 г, а объем раствора – от 0,01 до 1 мл. Применяемая посуда и приборы компактны и в некоторых случаях имеют специальную конструкцию.

При выполнении анализа *ультрамикрометодом* работают с пробами менее 0,0001 г и объемами растворов менее 0,001 мл. Посуда для этого метода представляет собой капиллярные микрососуды специальной формы. Операции качественного ультрамикроанализа, как правило, проводят под микроскопом.

Полумикрометод анализа занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. Масса анализируемого вещества составляет 0,01–0,1 г, а объем анализируемого раствора – 0,1–10,0 мл. Поскольку полумикрометод качественного химического анализа экспериментально удобен и экономичен, ниже будут рассмотрены процедуры качественного анализа применительно к нему.

По способу выполнения качественные аналитические реакции, проводимые в растворах (анализ «мокрым путем»), делят на пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические. Пробирочные и капельные реакции применяют для идентификации и разделения ионов, микрокристаллоскопические – для идентификации.

Посуда. Пробирки. Применяют цилиндрические и конические (центрифужные) пробирки вместимостью 2–5 мл, изготовленные из различных сортов стекла. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций. Конические пробирки предназначены для отделения раствора от осадка центрифугированием. Для хранения пробирок, находящихся в работе, служат специальные штативы.

Пипетки. Для отбора проб анализируемых растворов, отделения растворов от осадков, внесения реактивов и других операций применяют капиллярные пипетки. Капиллярная пипетка представляет собой стеклянную трубку диаметром 4–5 мм, длиной 100–125 мм с оттянутым в виде капилляра концом диаметром 1,5 мм, длиной 25–40 мм. На верхний конец трубки надевают резиновый всасывающий колпачок. Пипетки с длинным капилляром применяют для отделения растворов от осадков, с коротким – для прибавления растворов реактивов. Конец капилляра должен быть ровным и слегка оплавленным. Используют также медицинские пипетки. Пипетки хранят в специальном штативе в горизонтальном положении, их нельзя класть на стол.

Стеклянные палочки. Для перемешивания применяют стеклянные палочки диаметром 3 мм, длиной 60–70 мм с оттянутым и оплавленным концом, диаметр оттянутого конца – приблизительно 1 мм, длина – 30–40 мм, на конце палочек иногда имеется небольшой шарик.

Часовые стекла разных размеров предназначены для проведения реакций обнаружения, в том числе и осаждения.

Предметные стекла применяют для микрокристаллоскопических реакций. Они представляют собой прямоугольные стеклянные пластинки обычно размером 25 × 75 мм и толщиной не более 0,5 мм.

Капельные пластинки выполняют обычно из фарфора. Они имеют углубления, в которых проводят капельные реакции. Эти пластинки удобно применять при проведении реакций обнаружения ионов, сопровождающихся изменением окраски.

Фарфоровая посуда. Для выпаривания растворов, прокаливания и других операций применяют фарфоровые чашки и фарфоровые тигли различных размеров. Упаривание растворов или выпаривание их досуха проводят на песочных банях под тягой.

Шпатели из стекла или стали применяют для добавления твердых реактивов к анализируемым растворам.

Капельницы с пипетками, необходимые для хранения растворов реактивов, а также небольшие склянки с твердыми реактивами обычно располагают в общем штативе в определенном порядке, при каждом штативе должен быть список, соответствующий их рас-

положению в штативе. Разбавленные растворы кислот и оснований находятся в капельницах в отдельном штативе. Концентрированные растворы кислот и аммиака помещают в капельницах под тягу.

Качественные пробирочные реакции. В пробирках проводят реакции идентификации веществ, связанные с образованием осадков, появлением, исчезновением или изменением окраски, а также реакции осаждения для разделения ионов.

В пробирку с помощью капиллярной пипетки вносят 2–3 капли анализируемого раствора и затем по каплям пипеткой, находящейся в капельнице с раствором реактива, добавляют реактив в нужном количестве. При необходимости реактив может быть внесен в твердом состоянии с помощью шпателя или стеклянной лопаточки. При выполнении реакции нельзя касаться пипеткой из капельницы стенок пробирки, а также класть пипетку на стол во избежание загрязнения реактива. Если же это произошло, пипетку следует тщательно вымыть и поместить в капельницу с реактивом. Для каждого реактива следует применять отдельную пипетку. Растворы перемешивают в пробирке стеклянной палочкой или слегка постукивая указательным пальцем по нижней части пробирки. Совершенно недопустимо закрывать пробирку пальцем и встряхивать ее в таком виде, при этом можно не только внести какое-либо загрязнение в содержимое пробирки, но и повредить кожу пальца, получить ожог и т. д.

При проведении качественных реакций большое значение имеет регулирование и поддержание определенных значений pH. Для определения pH раствора наносят стеклянной палочкой каплю анализируемого раствора на универсальную индикаторную бумагу и сравнивают появившуюся окраску с цветной шкалой. В зависимости от необходимого значения pH в анализируемый раствор по каплям при перемешивании вносят раствор кислоты, основания, гидролизующейся соли, буферный раствор и другие компоненты, контролируя значение pH.

Качественные реакции часто необходимо проводить при повышенной температуре. Нагревание пробирок с растворами или с осадками нельзя проводить непосредственно в пламени газовой горелки (во избежание выброса содержимого пробирки). Для нагревания пробирку с содержимым помещают в водяную баню, снабженную специальным приспособлением для поддержания в ней постоянного уровня воды. Водяную баню нагревают на асбестовой сетке на небольшом пламени газовой горелки до слабого кипения воды. Водяной баней может служить также химический стакан вместимостью 100–150 мл, на три четверти наполненный водой.

Капельные реакции. Капельные реакции проводят на фильтровальной или хроматографической бумаге, фарфоровых пластинках с углублениями, стеклянных пластинках или часовых стеклах.

Для проведения капельных реакций применяют рыхлую, относительно толстую бумагу в виде полосок шириной 1–3 см, которые хранят в закрытых коробках или банках. Конец капиллярной пипетки погружают в анализируемый раствор и дают жидкости подняться в пипетку за счет действия капиллярных сил (с кончика капилляра не должна свисать капля жидкости). Держа пипетку вертикально, кончик ее прижимают к полоске бумаги и выжидают, пока на бумаге не образуется влажное пятно. В центр образовавшегося пятна аналогичным образом помещают каплю раствора реактива, при этом образуется окрашенное пятно или осадок. Чтобы не загрязнять реактив в капельнице, прежде чем поместить пипетку обратно в капельницу, нужно прикоснуться ее концом к чистой поверхности бумаги. В некоторых случаях на бумагу сначала помещают каплю реактива, а потом каплю анализируемого раствора, иногда применяют бумагу, заранее пропитанную раствором реактива и высушенную.

Капельные реакции на бумаге можно применять и для проведения реакций отделения с последующим обнаружением отдельных ионов. Это достигается подбором соответствующих реактивов и применением некоторых приемов, позволяющих сосредоточить искомые ионы в центре или периферии пятна.

Например, для идентификации ионов серебра реакцией с K_2CrO_4 в присутствии ряда других ионов [свинца, ртути(І), меди(ІІ), стронция], также образующих цветные осадки с хромат-ионами, на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора хромата калия, затем каплю анализируемого раствора – появляется цветное пятно. При введении в центр пятна капли раствора аммиака хромат серебра растворяется с образованием аммиаката и передвигается к периферии пятна. Нерастворимый в аммиаке хромат свинца задерживается в центре. При смачивании всего пятна уксусной кислотой появляется буро-красное пятно хромата серебра вследствие разрушения аммиаката, а в центре – желтое пятно хромата свинца. Хроматы других элементов (кроме хромата бария) растворимы в уксусной кислоте, поэтому их окраска исчезает.

При выполнении капельных реакций на фарфоровых пластинках каплю анализируемого раствора смешивают с каплей реактива в углублении фарфоровой пластинки, капли растворов наносят при помощи капиллярных пипеток. Чувствительность капельных реакций на бумаге больше, чем при выполнении реакций на пластинках, так как бумага имеет развитую поверхность и адсорбирует растворенные

вещества. На часовых стеклах и стеклянных пластинках, как правило, выполняют бесцветные капельные реакции, сопровождающиеся образованием осадков.

Микрокристаллоскопические реакции. Для идентификации некоторых катионов и анионов применяют реакции с образованием соединений, имеющих характерную структуру и форму кристаллов. Реакции проводят на предметных стеклах, образующиеся кристаллы изучают под микроскопом (увеличение в 50–250 раз). Такие реакции называют микрокристаллоскопическими.

На предметное стекло с помощью капиллярной пипетки наносят каплю анализируемого раствора, рядом наносят каплю реактива, соединяют их каналом с помощью стеклянной палочки и, если надо, подсушивают на асбестовой сетке, находящейся на электронагревательном приборе (электролампе с кожухом) до появления сухого ободка вокруг капель. После охлаждения предметное стекло помещают на предметный столик под объектив микроскопа и наблюдают форму кристаллов. Реактив может быть внесен также непосредственно в каплю анализируемого раствора в твердом или жидком состоянии, способ внесения реактива указан в конкретных методиках анализа, так как от способа внесения реактива зависит скорость роста кристаллов и, следовательно, их размеры и форма.

Под микроскопом необходимо осматривать всю каплю как в центре, так и по краям. Как правило, первые кристаллы обычно появляются по краям капли, так как образующийся по краю капли поясok сухого вещества служит затравкой, которая и вызывает кристаллизацию. Образование кристаллов происходит во времени.

При работе с микроскопом необходимо соблюдать следующие правила:

1) запрещено помещать на столик микроскопа мокрое или загрязненное предметное стекло; предметные стекла, применяемые для выполнения реакций, должны быть чистыми, сухими, на поверхности их не должно быть жирных пятен; вытирать предметные стекла после мытья рекомендуется фильтровальной бумагой; брать их следует только за края;

2) при опускании тубуса микроскопа необходимо следить за тем, чтобы объектив не коснулся исследуемой капли. Если объектив коснулся капли, необходимо протереть его влажной мягкой тряпочкой, а затем вытереть досуха.

Идентификация газообразных продуктов реакции. Для идентификации газов, выделяющихся при реакциях (NH_3 , CO_2 , SO_2 и др.), используют специальные приборы. Наиболее простым прибором является двухколенная пробирка. В одно колено прибора вносят неболь-

шое количество сухого анализируемого вещества или несколько капель его раствора и прибавляют к нему несколько капель реактива, вызывающего выделение газа. В другое колено прибора предварительно помещают несколько капель реактива для идентификации газа. Прибор быстро закрывают пробкой. Выделяющийся газ, соприкасаясь с реактивом, вызывает помутнение реактива или изменение его окраски.

Идентификацию газов можно проводить и в так называемой «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол. В этом случае несколько капель анализируемого раствора (или сухого анализируемого вещества) и реактива помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором реактива, изменяющим окраску при взаимодействии с выделяющимся газом. При необходимости «газовую камеру» можно нагреть на водяной бане.

Для идентификации газов можно применять также пробирки, в пробки которых вставлены пипетки с каплей реактива, реагирующего на выделяющийся газ; воронки с листком фильтровальной бумаги, смоченной реактивом, дающим цветную реакцию с выделяющимся газом, и другие приспособления.

Разделение смесей осаждением. Это одна из важнейших операций как качественного, так и количественного анализа. Реакции осаждения, применяемые для разделения смесей ионов, должны удовлетворять главному требованию: практически полностью переводить в осадок одни ионы, тогда как другие должны оставаться в растворе (полнота осаждения).

Разделение осаждением проводят в конических (центрифужных) пробирках. В пробирку с помощью пипетки вносят несколько капель анализируемого раствора и медленно, по каплям, при перемешивании стеклянной палочкой добавляют раствор реактива до образования устойчивого осадка. Обычно добавляют некоторый избыток реактива-осадителя, так как растворимость осадка при этом уменьшается, однако следует помнить, что некоторые осадки могут раствориться в избытке реактива вследствие образования комплексных соединений. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане до тех пор, пока осадок не осядет на дне пробирки, а раствор над осадком не будет прозрачным. После этого проверяют полноту осаждения, прибавляя каплю реактива-осадителя к прозрачному раствору над осадком, стараясь не взмучивать осадок. Если прибавленная капля не вызывает помутнения раствора, можно считать, что полнота осаждения достигнута. В противном случае добавление осадителя и нагревание повторяют, как описано выше, до достижения полноты осаждения. В некоторых

случаях раствор после осаждения остается мутным (образование коллоидных растворов), при этом необходимо добавить несколько капель раствора электролита-коагулятора. Для отделения осадка от раствора в полумикрометоде химического анализа применяют центрифугирование и реже – фильтрование.

Ц е н т р и ф у г и р о в а н и е. Для центрифугирования обычно используют электрические или, реже, ручные центрифуги.

Коническую пробирку с раствором и осадком после нагревания на водяной бане и охлаждения устанавливают в одну из гильз центрифуги, в противоположную гильзу для равновесия помещают пробирку с водой, центрифугу приводят в действие и центрифугируют в течение 1–2 мин. Под действием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор – центрифугат. По окончании центрифугирования центрифугу останавливают, открывают крышку и извлекают пробирки. Осадок должен находиться в виде плотного слоя на дне пробирки, на стенках пробирки осадка не должно оставаться. Необходимо снова проверить полноту осаждения, как указано выше; если полнота осаждения не достигнута, осаждение и центрифугирование повторяют.

По окончании центрифугирования в центрифугат погружают конец капиллярной пипетки и медленно наклоняют пробирку, при этом пипетка под действием капиллярных сил заполняется жидкостью. Кончик капилляра при этом не должен касаться осадка и взмучивать его, пипетка не должна касаться стенок пробирки. Пипетку вынимают и раствор из нее выпускают в другую пробирку. Таким образом отбирают весь раствор. Если полученный раствор не совсем прозрачен, его центрифугируют и снова отбирают пипеткой.

Ф и л ь т р о в а н и е. Полумикроанализ проводят с небольшими количествами веществ и поэтому, как правило, не применяют фильтрование через бумажный фильтр, вложенный в воронку, фильтрование проводят с помощью прибора для микрофильтрования. Нижний конец капиллярной фильтровальной трубки прибора заполняют мокрой бумажной массой или ватой, разрежение создают при помощи резиновой груши или водоструйного насоса, присоединяя их к трубке. Можно применять также метод фильтрования под давлением, при котором давлением воздуха фильтруемую жидкость продавливают через фильтр в пробирку. Фильтрование проводят в тех случаях, когда центрифугированием не удастся полностью разделить раствор и осадок.

Осадок всегда удерживает на своей поверхности загрязнения, и тем больше, чем более развита его поверхность и ниже температура. Аморфные осадки загрязнены больше кристаллических.

К осадку, отделенному от центрифугата, небольшими порциями (0,5–1,0 мл) пипеткой добавляют дистиллированную воду или промывную жидкость, содержащую небольшое количество ионов осадителя или электролита-коагулятора. Хорошо перемешивают стеклянной палочкой, центрифугируют и опять пипеткой отделяют центрифугат от осадка, центрифугат отбрасывают. Промывание повторяют несколько раз, проверяя полноту промывания соответствующей качественной реакцией. Для этого несколько капель центрифугата наносят на часовое стекло и добавляют соответствующий реактив, при отрицательном результате реакции полнота промывания считается достигнутой.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

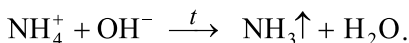
При проведении систематического качественного анализа для разделения сложной смеси ионов и выделения их групп применяют общие и групповые реакции, для обнаружения небольшого числа ионов – селективные, а для идентификации отдельных ионов – специфические (гл. 6). В табл. 9.1–9.7 дан обзор действия общих реагентов на катионы и анионы различных аналитических групп. В разд. 9.1 и 9.2 рассмотрены основные качественные реакции, применяемые для идентификации некоторых катионов и анионов.

9.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ

Обнаружение NH_4^+ -ионов

Действие щелочей (реакция в «газовой камере»)

Щелочи (KOH , NaOH) или соли, гидролизующиеся по аниону (K_2CO_3 , Na_2CO_3), при нагревании разлагают соли аммония с выделением аммиака:



Реакцию проводят при $\text{pH} > 9,0$.

Выполнение реакции. 1–2 капли анализируемого раствора и 2–3 капли 2н-го раствора щелочи помещают на часовое стекло, закрывают другим часовым стеклом, к вогнутой части которого прикрепляют кусочек влажной фенолфталеиновой или универсальной индикаторной бумаги, и нагревают на водяной бане. Посинение универсальной индикаторной бумаги или покраснение фенолфталеиновой указывает на присутствие NH_4^+ -ионов. (Реакцию можно проводить также в пробирке, накрытой предметным стеклом, к внутренней части которого прикреплен кусочек влажной индикаторной бумаги.)

Таблица 9.1. Действие гидроксидов калия или натрия на катионы

Реак- тив	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
КОН или NaOH	при на- гре- вании выде- ляется NH ₃ ↑	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Al(OH) ₃	Zn(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃
		из концентрированных растворов белые осадки			практи- чески раство- рим в воде	белый, бурею- щий на воздухе осадок (MnO ₂)	белый осадок	белый осадок	синий осадок, розовею- щий на воздухе	зеленый осадок	белый, бурею- щий на воздухе осадок	буро- красный осадок
							растворимы в изб. щелочей					
									растворимы в NH ₃			
		растворимы в кислотах										
Избы- точное количе- ство КОН или NaOH	при на- гре- вании выде- ляется NH ₃ ↑	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Mn(OH) ₂	AlO ₂ ⁻	ZnO ₂ ²⁻	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃
		белые осадки			практи- чески раство- рим в воде	белый, бурею- щий на воздухе осадок: MnO ₂ ↓	бесцвет- ный раствор, при на- гревании с NH ₄ Cl образует- ся белый осадок Al(OH) ₃	бесцвет- ный раствор	розовый осадок	зеленый осадок	белый, бурею- щий на воздухе осадок	буро- красный осадок
		растворимы в NH ₃		растворимы в кислотах								
растворимы в кислотах												

Реак- тив	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Sn ^{IV}	Bi ³⁺	Sb ^{III}	Sb ^V
KOH или NaOH	Cr(OH) ₃ зеленый осадок	Cu(OH) ₂ синий осадок	Cd(OH) ₂ белый осадок	HgO желтый осадок	AgOH	Hg ₂ (OH) ₂	Pb(OH) ₂	Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₄	Bi(OH) ₃	Sb(OH) ₃	SbO(OH) ₃
	растворимы в кислотах				осадки, темнеющие на воз- духе с образованием Ag ₂ O↓ Hg(OH) ₂ ↓+ + Hg↓		белые осадки, растворимые в кислотах					
		растворимы в NH ₃										
Избы- точное количе- ство KOH или NaOH	CrO ₂ ⁻	CuO ₂ ²⁻	Cd(OH) ₂	Hg(OH) ₂	AgOH	Hg ₂ (OH) ₂	PbO ₂ ²⁻	SnO ₂ ²⁻	SnO ₃ ²⁻	Bi(OH) ₃	SbO ₂ ⁻	SbO ₃ ⁻
	зеленый раствор, при наг- ревании обра- зуется зеленый осадок Cr(OH) ₃	синий раствор (конц. KOH или NaOH)	белые осадки				бесцветные растворы			белый осадок, раствор- имый в кис- лотах	бесцветные растворы	
			растворимы в кислотах		чернеют на воздухе с образованием Ag ₂ O↓ Hg(OH) ₂ ↓+ + Hg↓							
			растворимы в NH ₃									

Таблица 9.3. Действие сероводорода и некоторых сульфидов на катионы

Реак- тив	Ag ⁺	[Hg ₂] ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	As ^V	As ^{III}	Sb ^{III}	Sb ^V	Sn ^{IV}	
H ₂ S	Ag ₂ S	Hg ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	As ₂ S ₅ , As ₂ S ₃	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₅	SnS ₂	
					желтые осадки		оранжево-красные осадки		желтый осадок	
					растворимы в NaOH, Na ₂ CO ₃					
					растворимы в NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃					
растворимы в HNO ₃							растворимы в HCl			
(NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S	Ag ₂ S	Hg ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃	AsS ₄ ³⁻	AsS ₃ ³⁻	SbS ₃ ³⁻	SbS ₄ ³⁻	SnS ₃ ²⁻	
					черные осадки					
растворимы в HNO ₃					под действием кислот образуются осадки сернистых соединений					

Окончание табл. 9.3

Реактив	Sn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
H ₂ S	SnS коричневый осадок, растворим в HCl	CuS черный осадок	CdS желтый осадок	Fe ²⁺	Fe ²⁺ + S раствор мутнеет	NiS черные осадки	CoS	ZnS белый осадок, растворим в минеральных кислотах	—	—	—
(NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S	SnS коричневый осадок	CuS черный осадок	CdS желтый осадок	FeS	Fe ₂ S ₃ , FeS черные осадки	NiS	CoS	ZnS белый осадок	MnS бледно-розовый осадок	Al(OH) ₃ белый осадок	Cr(OH) ₃ зеленый осадок
	осадки растворимы в минеральных кислотах										

Таблица 9.4. Действие хлористоводородной кислоты на катионы

Реактив	Ag^{2+}	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$	Bi^{3+}	Sb^{III}	Sb^{V}
HCl (разб.)	AgCl белый творожистый осадок, нерастворим в HNO_3 , растворим в NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	PbCl_2 белый творожистый осадок, растворим в горячей воде	Hg_2Cl_2 белый творожистый осадок, нерастворим в HNO_3	BiOCl SbOCl SbO_2Cl белые аморфные осадки, растворимые в кислотах		
HCl (конц.)	$[\text{AgCl}_2]^-$ бесцветные растворы	$[\text{PbCl}_3]^-$	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + \text{Hg}\downarrow$ черный осадок	$[\text{BiCl}_4]^-$	$[\text{SbCl}_6]^{3-}$	$[\text{SbCl}_6]^-$ бесцветные растворы

П р и м е ч а н и е. Катионы других групп при действии разбавленной или концентрированной HCl осадков не образуют; катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} при действии концентрированной HCl образуют комплексные ионы, например $[\text{FeCl}_6]^{3-}$.

Таблица 9.5. Действие серной кислоты на катионы

Реактив	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$
H_2SO_4 (разб.)	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4	Ag_2SO_4	PbSO_4	Hg_2SO_4
	белые осадки					
	из концентрированных растворов			из концентрированных растворов, растворим в горячей воде, растворим в NH_3 с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	растворим в NaOH с образованием $[\text{PbO}_2]^{2-}$	с NH_3 образует черный осадок: $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]^+ + \text{Hg}\downarrow$

П р и м е ч а н и е. Катионы других аналитических групп осадков не образуют.

Таблица 9.6. Действие нитрата серебра на анионы

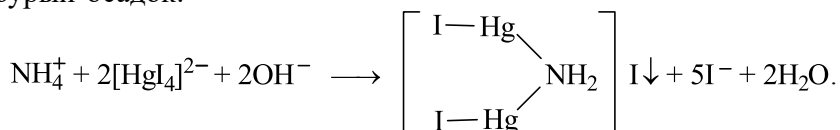
Реактив	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
AgNO_3	Ag_2SO_4 из концентрированных растворов, белый осадок	Ag_2SO_3 белый осадок, растворим в кислотах	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ белый осадок, чернеющий на свету ($\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$), растворим в HNO_3	Ag_2CO_3 белый осадок, чернеющий на свету ($\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$), растворим в кислотах (CH_3COOH , HNO_3)	Ag_3PO_4 желтый осадок, растворим в кислотах (CH_3COOH , HNO_3)	Ag_3AsO_4 осадок шоколадного оттенка растворимы в кислотах (CH_3COOH , HNO_3)	Ag_3AsO_3 желтый осадок	Ag_3SiO_3 белый осадок; при действии кислот образуется белый осадок ($\text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$)	AgCl белый осадок нерастворимы в HNO_3 , растворимы в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворим в NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	AgBr желтоватый осадок плохо растворим в NH_3	AgI желтый осадок нерастворим в NH_3	Ag_2S черный осадок, растворим в HNO_3

Таблица 9.7. Действие хлорида бария на анионы

Реактив	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	SiO_3^{2-}
BaCl_2	BaSO_4	BaSO_3	BaS_2O_3	BaCO_3	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$	BaSiO_3
белые осадки								
	нерастворим в разбавленных растворах кислот	растворим в CH_3COOH , HCl и HNO_3 с выделением $\text{SO}_2\uparrow$	из концентрированных растворов, растворим в CH_3COOH , HCl и HNO_3 с образованием $\text{SO}_2\uparrow$ и $\text{S}\downarrow$	растворим в CH_3COOH , HCl и HNO_3 с выделением $\text{CO}_2\uparrow$	растворим в CH_3COOH , HCl , HNO_3	растворимы в CH_3COOH , HCl и HNO_3		под действием кислот образуется белый осадок ($\text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$)

Действие реактива Несслера

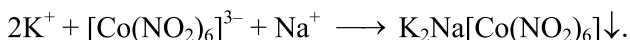
Реактив Несслера $K_2[HgI_4] \cdot KOH$ образует с NH_4^+ -ионами оранжево-бурый осадок:



В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 1–2 капли анализируемого раствора помещают в пробирку и прибавляют 1–2 капли реактива Несслера. В зависимости от концентрации NH_4^+ -ионов образуется оранжево-бурый осадок или раствор окрашивается в желтый цвет. Проведению реакции мешают катионы, образующие со щелочью нерастворимые в воде гидроксиды или реагирующие с I^- -ионами (Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.).

Обнаружение K^+ -ионов*Действие гексанитрокобальтата(III) натрия*

Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образует с K^+ -ионами желтый кристаллический осадок:

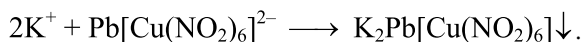


Реакцию проводят при $pH \approx 3$ (уксуснокислая среда).

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2н-ный раствор уксусной кислоты до $pH \approx 3,0$ (проба по универсальной индикаторной бумаге) и 1–2 капли раствора гексанитрокобальтата(III) натрия. При наличии K^+ -ионов выпадает желтый осадок. Проведению реакции мешают катионы, образующие осадки с $Na_3[Co(NO_2)_6]$, в частности NH_4^+ -ионы, которые необходимо предварительно удалить, а также окислители и восстановители. В щелочной среде происходит разложение реактива с образованием бурого осадка $Co(OH)_3 \downarrow$. В сильноокислой среде образуется нестойкая кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$, разлагающаяся в момент выделения.

Микрорекристаллоскопическая реакция

Ионы K^+ с тройным нитритом $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ образуют черные кубические кристаллы:



Реакцию следует проводить в нейтральной среде. Ее проведению мешают ионы NH_4^+ .

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло и выпаривают почти досуха на водяной бане. На полученный осадок помещают каплю свежеприготовленного реактива $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. При наличии ионов K^+ образуются ясно выраженные черные кубические кристаллы, легко различимые под микроскопом.

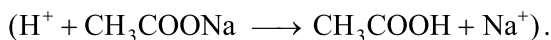
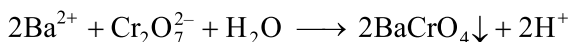
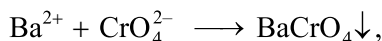
Реакция окрашивания пламени

Летучие соединения калия окрашивают бесцветное пламя горелки в фиолетовый цвет.

Обнаружение Ba^{2+} -ионов

Действие хромата (или дихромата) калия

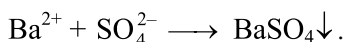
Хромат калия или дихромат калия (в присутствии ацетата натрия) обрзает с Ba^{2+} -ионами желтый кристаллический осадок:



Выполнение реакции. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли ацетатного буферного раствора и 2–3 капли хромата или дихромата калия. Проведению реакции мешают катионы, образующие осадки с хромат-ионами (Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} и др.).

Действие серной кислоты

Катионы Ba^{2+} образуют с SO_4^{2-} -ионами белый кристаллический осадок:



Выполнение реакции. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют по каплям 2н-ный раствор H_2SO_4 . Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в HCl . Обнаружению мешают ионы Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ .

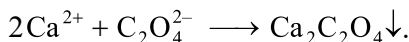
Реакция окрашивания пламени

Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

Обнаружение Ca^{2+} -ионов

Действие оксалата аммония

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образует с Ca^{2+} -ионами белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте:

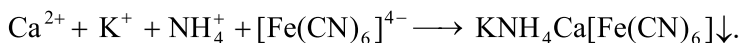


Реакцию проводят в слабокислой среде при $\text{pH} \approx 3\text{--}3,5$. Проведению реакции мешают Ba^{2+} , Sr^{2+} и ионы тяжелых металлов.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 1–2 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1–2 капли уксусной кислоты. Реакцию среды проверяют при помощи универсальной индикаторной бумаги. Прибавляют несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают. При наличии Ca^{2+} -ионов выпадает белый кристаллический осадок CaC_2O_4 .

Действие гексацианоферрата(II) калия

Ca^{2+} -ионы в присутствии NH_4^+ -ионов дают с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок $\text{KNH}_4\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, нерастворимый в уксусной кислоте:



Реакцию следует выполнять при $\text{pH} > 7$. Проведению реакции мешают Ba^{2+} -ионы, образующие осадок из концентрированных растворов.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют несколько капель аммиачной буферной смеси и 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученную смесь нагревают до кипения. При наличии Ca^{2+} -ионов образуется белый осадок.

Микрорентгенофлуоресцентная реакция

1 каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, прибавляют 1 каплю 2н-го раствора серной кислоты и слегка упаривают на водяной бане. В присутствии Ca^{2+} -ионов образуются характерные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (В присутствии больших количеств Sr^{2+} -, Ba^{2+} - и Pb^{2+} -ионов к анализируемому раствору добавляют одну каплю разбавленной H_2SO_4 , выпаривают досуха и сухой осадок нагревают с водой, при этом CaSO_4 переходит в раствор. При упаривании раствора образуются характерные кристаллы гипса.)

Реакция окрашивания пламени

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет. Мешают реакции Sr^{2+} -ионы, окрашивающие пламя в карминово-красный цвет.

Обнаружение Fe^{2+} -ионов

Действие гексацианоферрата(III) калия

Fe^{2+} -ионы с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют осадок синего цвета гексацианоферрата(III) железа(II) – так называемую турнбулеву синь:



Реакция пригодна для обнаружения Fe^{2+} -ионов в сложной смеси катионов всех других аналитических групп.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли 2н-го раствора хлористоводородной кислоты и 1–2 капли гексацианоферрата(III) калия. В случае присутствия Fe^{2+} -ионов образуется интенсивно-синий осадок. Реакцию проводят при $\text{pH} \approx 3,0$.

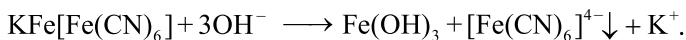
Обнаружение Fe^{3+} -ионов

Действие гексацианоферрата(II) калия

Fe^{3+} -ионы с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют темно-синий осадок гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – так называемую берлинскую лазурь, нерастворимую в хлористоводородной кислоте:



Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 3$. Под влиянием свободной щелочи происходит разложение осадка:



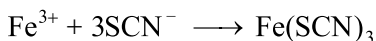
Проведению реакции мешают анионы, образующие с Fe^{3+} -ионами комплексные соединения (фосфат-, оксалат-, фторид-, тартрат-ионы и др.).

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1–2 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При наличии Fe^{3+} -ионов образуется осадок берлинской лазури синего цвета.

Реакция пригодна для обнаружения Fe^{3+} -ионов в смеси катионов всех других аналитических групп.

Действие роданида аммония

О реакции Fe^{3+} -ионов с SCN^- -ионами свидетельствует красное окрашивание раствора. В зависимости от концентрации применяемого роданида NH_4SCN образуется $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



либо (при большом избытке SCN^- -ионов) комплексные ионы состава $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Реакцию следует проводить в кислой среде при $\text{pH} \approx 2,0$. Выполнению реакции мешают анионы, образующие с Fe^{3+} -ионами более устойчивые комплексные соединения или малорастворимые соединения. Реакции мешают также сильные окислители, окисляющие SCN^- -ионы, или сильные восстановители, восстанавливающие ион Fe^{3+} .

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. Реакцию проводят в пробирке или капельным методом.

а) **В п р о б и р к е:** 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1–2 капли хлористоводородной кислоты и 2–3 капли роданида калия или аммония; при наличии Fe^{3+} -ионов происходит красное окрашивание раствора.

б) **К а п е л ь н а я р е а к ц и я:** 1 каплю исследуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу, прибавляют 1 каплю роданида аммония; при наличии Fe^{3+} -ионов образуется красное пятно.

Обнаружение Al^{3+} -ионов

Реакция с ализарином

Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, реагируя с ионами Al^{3+} в аммиачной среде, образует малорастворимое комплексное соединение красного цвета – так называемый ализарин-алюминиевый лак (см. разд. 3.2).

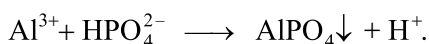
В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. Реакцию проводят в пробирке или капельным методом.

а) **В п р о б и р к е:** 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют 3 капли раствора аммиака. К полученному осадку добавляют несколько капель раствора ализарина и кипятят. После охлаждения в пробирку добавляют раствор уксусной кислоты до $\text{pH} \approx 4\text{--}5$. Образуется красный ализарин-алюминиевый лак.

б) **К а п е л ь н а я р е а к ц и я:** 1–2 капли анализируемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и обрабатывают ее парами аммиака над склянкой с концентрированным раствором аммиака. На пятно наносят каплю раствора ализарина, снова обрабатывают парами аммиака, подсушивают, наносят 1–2 капли раствора уксусной кислоты и высушивают. Появляется розово-красное пятно лака. Ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и др. также образуют окрашенные лаки.

Действие смеси гидрофосфата натрия и уксусной кислоты

Na_2HPO_4 , реагируя с ионами Al^{3+} , образует белый осадок фосфата алюминия, нерастворимый в уксусной кислоте:



Выполнение реакции. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли раствора Na_2HPO_4 , нагревают и добавляют 1–2 капли раствора CH_3COOH . Проведению реакции мешают катионы, фосфаты которых нерастворимы в уксусной кислоте (Be^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.).

Обнаружение Zn^{2+} -ионов

Реакция с гексацианоферратом(II) калия

Zn^{2+} -ионы с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют белый осадок:



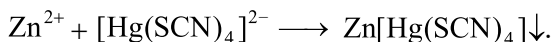
Реакцию проводят в кислой среде ($\text{pH} < 7,0$). Проведению реакции мешают ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} и др.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют каплю раствора гексацианоферрата(II) калия. В случае присутствия Zn^{2+} -ионов выпадает белый осадок.

Реакция с тетрароданмеркуриатом аммония

Zn^{2+} -ионы в присутствии следов Co^{2+} -ионов образуют с тетрароданмеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ осадок смешанных кристаллов голубого или синего цвета состава $\text{ZnCo}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2$. Реакции мешают Fe^{3+} - и Cu^{2+} -ионы.

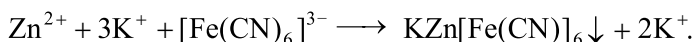
Выполнение реакции. Реакцию проводят под микроскопом. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, прибавляют каплю 2н-го раствора серной кислоты, 2 капли $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и каплю 0,02%-го раствора соли кобальта. Образуется синий кристаллический осадок. Реакцию обнаружения Zn^{2+} -ионов можно проводить и при отсутствии солей кобальта по образованию белого кристаллического осадка тетрароданмеркуриата цинка:



Возможно также проводить указанную реакцию в пробирке.

Реакция с гексацианоферратом(III) калия

Zn^{2+} -ионы с гексацианоферратом(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калия образуют желтый осадок:



Реакцию следует проводить в кислой среде ($\text{pH} < 7,0$). Выполнению реакции мешают ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и др.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют каплю серной кислоты и 2–3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В случае присутствия Zn^{2+} -ионов образуется желтый осадок.

Обнаружение Ni^{2+} -ионов

Реакция с диметилглиоксимом (реакция Чугаева)

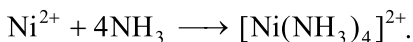
Диметилглиоксим $C_4H_8O_2N_2$ в аммиачной среде образует с ионами Ni^{2+} красный осадок внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля (см. разд. 3.1).

Реакцию проводят при $pH \approx 9,0$.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1–2 капли 2н-го водного раствора аммиака и 2 капли 1%-го спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} -ионов образуется красный осадок. Реакции мешают Fe^{2+} , Fe^{3+} - и Cu^{2+} -ионы.

Реакция с водным раствором аммиака

Ионы Ni^{2+} образуют с избыточным количеством водного раствора аммиака NH_3 комплексное соединение, окрашенное в интенсивно-синий цвет:



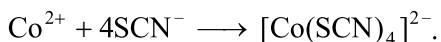
Проведению реакции мешают Co^{2+} - и Cu^{2+} -ионы.

Выполнение реакции. 2–3 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3–6 капель водного раствора NH_3 . Раствор должен окраситься в синий цвет.

Обнаружение Co^{2+} -ионов

Реакция с роданид-ионами

Co^{2+} -ионы с SCN^- -ионами образуют комплексные $[Co(SCN)_4]^{2-}$ -ионы синего цвета. Реакция протекает в слабокислой среде, при $pH \approx 4-5$:



Мешают Fe^{3+} -ионы, придающие раствору кроваво-красную окраску.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2–3 капли насыщенного раствора роданида аммония или его сухую соль и 0,5 мл амилового спирта. $[Co(SCN)_4]^{2-}$ -ионы растворимы в органическом растворителе и окрашивают его слой в синий цвет.

В случае присутствия в растворе Fe^{3+} -ионов их связывают в бесцветные комплексные $[FeF_6]^{3-}$ -ионы, добавляя к красному раствору $Fe(SCN)_3$ сухой фторид до тех пор, пока не исчезнет красная окраска

раствора. В присутствии Co^{2+} -ионов появляется синее окрашивание, присущее наличию $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -ионов.

Реакция с тетрароданмеркуриатом аммония

Co^{2+} -ионы образуют с тетрароданмеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ осадок тетрароданмеркуриата кобальта синего цвета. Наличие Zn^{2+} -ионов увеличивает чувствительность этой реакции:

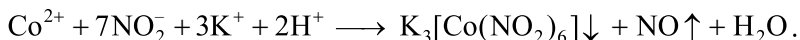


Fe^{3+} -ионы мешают этой реакции.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. Каплю раствора помещают на предметное стекло, прибавляют каплю 2н-го раствора серной кислоты и каплю раствора тетрароданмеркуриата аммония. В присутствии Co^{2+} -ионов образуются темно-фиолетовые кристаллы.

Реакция с нитритом калия

Co^{2+} -ионы в уксуснокислой среде образуют с нитритом калия KNO_2 желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия:



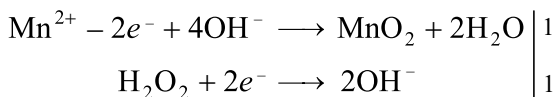
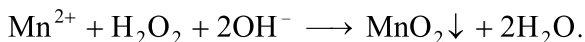
Реакцию проводят в уксуснокислой среде при $\text{pH} \approx 3$. Реакции мешают другие окислители и восстановители.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют несколько капель 2н-го раствора уксусной кислоты до кислой реакции и 1–2 капли раствора нитрита калия. В случае присутствия Co^{2+} -ионов образуется желтый кристаллический осадок.

Обнаружение Mn^{2+} -ионов

Реакция окисления в щелочной среде

Mn^{2+} -ионы в щелочной среде окисляются хлором, бромом, пероксидами и другими сильными окислителями, образуя нерастворимые соединения марганца(IV). Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 9\text{--}10$.



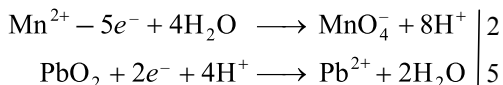
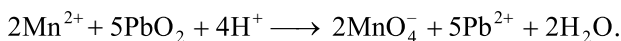
Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 5–6 капель едкого натра и 2–3 капли раствора пероксида водорода, смесь нагревают на водяной бане. В случае присутствия Mn^{2+} -ионов выделяется буро-черный осадок H_2MnO_3 .

Реакция окисления в кислой среде

Mn^{2+} -ионы в кислой среде окисляются до MnO_4^- -ионов, образуя растворимую в воде марганцовую кислоту HMnO_4 красно-фиолетового цвета. Наилучшим окислителем является PbO_2 .

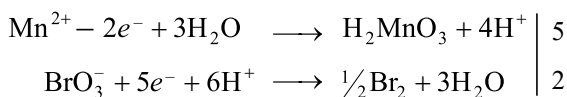
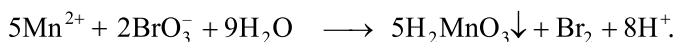
При окислении Mn^{2+} -ионов в кислой среде KClO_3 , KBrO_3 образуются H_2MnO_3 . Реакции мешают все восстановители.

1) Реакция окисления Mn^{2+} -ионов PbO_2 :



Выполнение реакции. 5 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 4–5 капель 6N-го раствора азотной кислоты и на кончике шпателя PbO_2 . Смесь нагревают на водяной бане. При наличии Mn^{2+} -ионов происходит красно-фиолетовое окрашивание. Открытию марганца мешают ионы хлора.

2) Реакция окисления Mn^{2+} -ионов BrO_3^- -ионами:

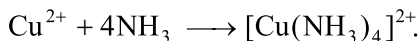


Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли концентрированного раствора азотной кислоты и несколько кристаллов KBrO_3 , смесь нагревают. При наличии Mn^{2+} -ионов выпадает буро-черный осадок H_2MnO_3 .

Обнаружение Cu^{2+} -ионов

Реакция с аммиаком

Cu^{2+} -ионы образуют с избыточным количеством водного раствора NH_3 комплексное соединение, окрашенное в интенсивно-синий цвет:

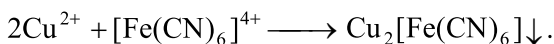


Проведению реакции мешают Co^{2+} - и Ni^{2+} -ионы.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и прибавляют 3–6 капель водного раствора NH_3 . Раствор должен окраситься в синий цвет.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия

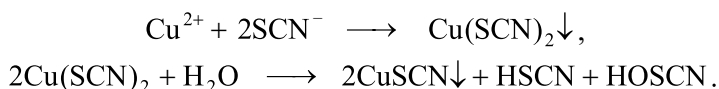
Cu^{2+} -ионы с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуют темно-красный осадок:



Проведению реакции мешают ионы, образующие с реактивом цветные осадки (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).

Выполнение реакции. К нескольким каплям анализируемого раствора в пробирке прибавляют 1–2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} \leq 7$. Образуется темно-красный осадок.

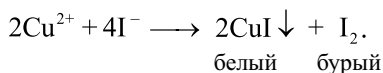
Реакция с роданидом калия



Проведению реакции мешают Ag^+ -ионы.

Выполнение реакции. 1–2 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли раствора KSCN . Образуется черный осадок $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, постепенно превращающийся в белый осадок CuSCN . Переход ускоряется в присутствии восстановителей ($\text{pH} \leq 7$).

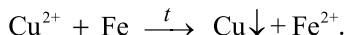
Реакция с иодидом калия



Проведению реакции мешают ионы, образующие осадки с I^- -ионами (Pb^{2+} и др.), ионы, восстанавливающиеся иодидом меди(I) (Ag^+ , Au^{3+}) или взаимодействующие с ним (Hg^{2+}).

Выполнение реакции. 1–2 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2–3 капли раствора KI . Образуется желто-бурый осадок.

Реакция с металлическим железом



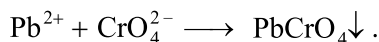
Выполнение реакции. К 3–5 каплям анализируемого раствора в пробирке добавляют небольшой избыток 1М-го раствора HCl до кислой реакции и металлическое железо (гвоздь). При нагре-

вании на поверхности металлического железа образуется красно-бурая губчатая масса.

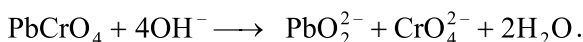
Обнаружение Pb^{2+} -ионов

Реакция с хроматом калия

Pb^{2+} -ионы образуют с хроматом калия K_2CrO_4 желтый осадок PbCrO_4 :



Реакцию следует проводить в слабокислой среде при $\text{pH} < 7$. Щелочи растворяют осадок с образованием PbO_2^{2-} -ионов:

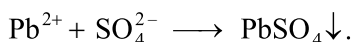


Проведению реакции мешают Ag^+ -, $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -, Bi^{3+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -ионы.

В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют несколько капель 2н-го раствора уксусной кислоты и несколько капель раствора хромата калия. При наличии Pb^{2+} -ионов образуется желтый осадок. В отличие от хроматов бария и висмута, осадок растворяется в избыточном количестве щелочей и, в отличие от хромата серебра, не растворяется в растворах NH_3 .

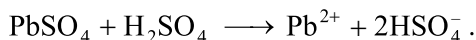
Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами

Pb^{2+} -ионы образуют с серной кислотой или с растворимыми сульфатами белый осадок сульфата свинца PbSO_4 :



Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$.

PbSO_4 нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированных кислотах с образованием гидросульфата:



PbSO_4 также растворяется в избыточном количестве щелочей с образованием PbO_2^{2-} -ионов. Выполнению реакции мешают Ba^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы.

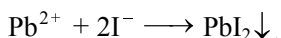
В ы п о л н е н и е р е а к ц и и. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют несколько капель 2н-го раствора азотной кислоты и 2–3 капли 2н-го раствора серной кислоты. При наличии Pb^{2+} -ионов образуется белый осадок. PbSO_4 в отличие от сульфата бария растворим в избыточном количестве щелочей.

Реакция с хлористоводородной кислотой и растворимыми хлоридами

Pb^{2+} -ионы с хлоридами образуют белый осадок PbCl_2 . При кипячении осадок легко растворяется в воде, при охлаждении вновь выпадает. Реакцию проводят в слабокислой среде. Реакции мешают Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ионы.

Реакция с иодидом калия

Выполнение реакции. К 2–3 каплям анализируемого раствора в пробирке, подкисленного уксусной кислотой, приливают 3–5 капель раствора KI . Образуется желтый осадок:



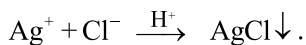
Если осадок прокипятить в растворе уксусной кислоты до его полного растворения и затем медленно охладить полученный раствор, то выделятся золотисто-желтые кристаллы PbI_2 .

9.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ

Обнаружение Cl^- -ионов

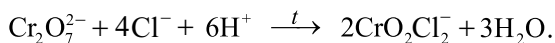
Реакция с нитратом серебра

Выполнение реакции. В пробирке к нескольким каплям анализируемого раствора добавляют по несколько капель 2н-го раствора HNO_3 и раствора нитрата серебра AgNO_3 . Выпадает белый творожистый осадок AgCl :



Реакция с дихроматом калия

Выполнение реакции. В пробирку помещают ~0.05 г твердого, предварительно растертого хлорида и такое же количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляют 5–6 капель концентрированной H_2SO_4 , осторожно нагревают. В присутствии хлорид-ионов образуется летучее соединение хрома – хлористый хромил (красно-бурые пары) (**тяга!**):



Проведению реакции мешают фториды, а также окислители и восстановители.

Обнаружение NO_3^- -ионов

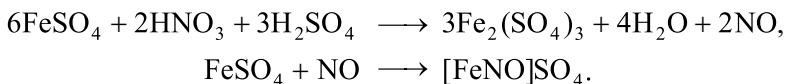
Реакция с дифениламином

В присутствии окислителей (в том числе ионов NO_3^- и NO_2^-) в среде концентрированной H_2SO_4 наблюдается фиолетовое окрашивание раствора [см. разд. 3.5, уравнение реакции (3.8)].

Выполнение реакции. В углубление фарфоровой пластинки помещают 3 капли дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, 5 капель концентрированного раствора H_2SO_4 и 2 капли анализируемого раствора. В присутствии NO_3^- -ионов появляется фиолетовое окрашивание. Проведению реакции мешают сильные восстановители (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.).

Реакция с сульфатом железа(II)

Эта реакция основана на восстановлении солями железа(II) нитрат-ионов с образованием $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$, окрашивающего раствор в бурый цвет:

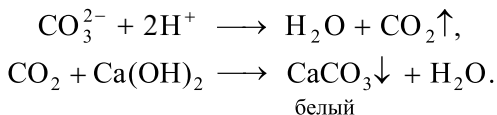


Выполнение реакции. В пробирку помещают 2 капли анализируемого раствора и кристаллик FeSO_4 , после чего медленно приливают по стенке пробирки 1 каплю концентрированного раствора H_2SO_4 . В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо. Реакции мешают ионы NO_2^- , CrO_4^{2-} , I^- , Br^- и др.

Обнаружение CO_3^{2-} -ионов

Реакция образования диоксида углерода

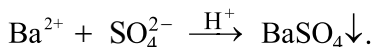
Выполнение реакции. В одно колено двухколенной пробирки помещают небольшое количество сухого анализируемого вещества или его раствора и добавляют несколько капель 2н-го раствора H_2SO_4 . В другое колено наливают ~1 мл известковой (баритовой) воды, быстро закрывают пробирку пробкой. О реакции свидетельствует появление белого осадка или помутнение известковой (или баритовой) воды:



Обнаружение SO_4^{2-} -ионов

Реакция с хлоридом бария

SO_4^{2-} -ионы реагируют с солями бария, образуя белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах:

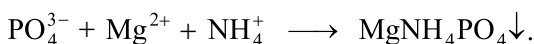


Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, приливают раствор хлористоводородной кислоты до кислой реакции и 2–3 капли 2н-го раствора хлорида бария. В присутствии SO_4^{2-} -ионов образуется белый осадок.

Обнаружение PO_4^{3-} -ионов

Реакция с магниезиальной смесью

PO_4^{3-} -ионы образуют с магниезиальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) белый кристаллический осадок:

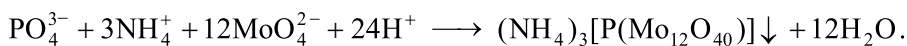


Проведению реакции мешают AsO_4^{3-} - и SiO_3^{2-} -ионы.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2–3 капли магниезиальной смеси. В присутствии PO_4^{3-} -ионов образуется белый кристаллический осадок.

Реакция с молибдатом аммония

PO_4^{3-} -ионы образуют с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ желтый осадок:



Нагревание благоприятствует выпадению осадка, но в отличие от реакции AsO_4^{3-} -ионов эта реакция идет на холоду.

Выполнение реакции. 2–3 капли исследуемого раствора помещают в микротигель, добавляют 2–3 капли концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха (**тяга!**). К сухому остатку прибавляют 2–3 капли концентрированной азотной кислоты, 2–3 капли насыщенного раствора нитрата аммония и 5–6 капель молибдата аммония. В присутствии PO_4^{3-} -ионов выпадает желтый осадок.

9.3. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

Анализ смеси катионов может быть выполнен различными способами.

Ниже рассмотрен анализ смеси следующих катионов: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Данная модельная смесь содержит катионы всех групп (см. табл. 7.2). В случае смеси другого состава анализ будет иным, но принцип систематического анализа останется тем же.

Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора и заключение о вероятном присутствии или отсутствии в нем окрашенных катионов.

2. Определение pH раствора. Каплю анализируемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу и сравнивают окраску с цветной шкалой pH.

3. Обнаружение ионов Fe^{3+} . К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют 2–3 капли раствора NH_4SCN . Кровяно-красное окрашивание $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ свидетельствует о присутствии Fe^{3+} .

Выполнение систематического анализа кислотно-щелочным методом

1. Осаждение Pb^{2+} и отделение его от остальных катионов в виде хлорида. К 2–3 каплям исследуемого раствора добавляют 2–3 капли 2М-го раствора HCl . Выпавший осадок PbCl_2 (осадок 1) отделяют от раствора (раствор 1) центрифугированием. Осадок 1 растворяют в кипящей воде и подтверждают в полученном растворе наличие ионов Pb^{2+} реакцией с KI и с K_2CrO_4 .

2. Определение катионов Ca^{2+} в растворе 1 микрокристаллоскопической реакцией с 2н-ным раствором H_2SO_4 по образованию характерных кристаллов гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При этом необходимо учесть возможность присутствия ионов Pb^{2+} в растворе 1 (см. стр. 159).

3. Отделение ионов Ca^{2+} (и Pb^{2+}) от катионов III, IV и V групп. К раствору 1 добавляют 3–4 капли 3М-го раствора H_2SO_4 ; выпавший белый осадок, содержащий CaSO_4 и PbSO_4 , отделяют от раствора (раствор 2) центрифугированием.

4. Отделение катионов III группы от катионов IV и V групп. К раствору 2 добавляют 6М-го раствора NaOH до щелочной реакции и затем его избыток. Выпавший осадок (осадок 2), содержащий $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, отделяют центрифугированием от раствора 3, содержащего $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, Ca^{2+} (частично), Na^+ , K^+ .

4а. Обнаружение ионов Al^{3+} . К раствору 3 добавляют постепенно сухой NH_4Cl при перемешивании до появления запаха NH_3 и нагревают на водяной бане. Появление белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на наличие ионов Al^{3+} . Раствор отделяют центрифугированием от осадка (раствор 3а); осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяют в 2М-ном растворе CH_3COOH и подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином.

4б. Обнаружение ионов Zn^{2+} . К раствору 3а добавляют 5–6 капель 2М-го раствора HCl и сухой CH_3COONa до pH 4–5 (раствор 3б). Каплю этого раствора помещают на предметное стекло, добавляют каплю $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, слегка упаривают до появления су-

хой каемки и наблюдают под микроскопом характерные кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

5. Разделение катионов IV и V групп. Анализ осадка 2. Осадок, содержащий $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, обрабатывают 5–6 каплями концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, перемешивают, центрифугируют, отделяют раствор 4, содержащий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, от осадка 3, в котором остаются $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

5а. Анализ осадка 3. Растворяют осадок 3 в 2–3 каплях 2М-го раствора CH_3COOH и проводят обнаружение ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} .

5б. Обнаружение ионов Mn^{2+} . К 1–2 каплям (не более!) исследуемого раствора добавляют 3–4 капли HNO_3 (1:3), сухой порошок PbO_2 , нагревают на водяной бане. В присутствии Mn^{2+} раствор окрашивается в фиолетово-малиновый цвет.

6. Анализ раствора 4 (V группа). Аммиакат меди – синий, никеля – сине-голубой, кобальта – желтый.

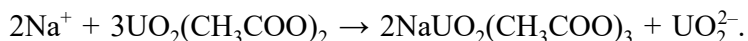
6а. Обнаружение Cu^{2+} . К 3–5 каплям раствора 4 добавляют небольшой избыток 1М-го раствора HCl до кислой реакции, металлическое железо (железный гвоздь) и через 5–10 мин наблюдают восстановление ионов Cu^{2+} до свободного металла – на поверхности металлического железа образуется красно-бурая губчатая масса. Подтвердить наличие ионов Cu^{2+} можно, осаждая в уксуснокислой среде $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красно-коричневого цвета. Ионы Co^{2+} и Ni^{2+} дают с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осадки зеленого цвета.

6б. Обнаружение Ni^{2+} реакцией с диметилглиоксимом. В присутствии ионов Cu^{2+} к 2–3 каплям раствора 4 добавляют 2–3 капли 1М-го раствора H_2SO_4 до слабокислой реакции, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ для связывания ионов Cu^{2+} , водный раствор NH_3 – до появления запаха и 1–2 капли диметилглиоксима. Образуется ярко-розовый осадок.

6в. Обнаружение Co^{2+} . К 2–3 каплям раствора 4 добавляют 2М-ный раствор CH_3COOH до слабокислой реакции, сухую соль NH_4SCN , несколько капель пентилового спирта. В присутствии ионов Co^{2+} слой пентилового спирта окрашивается в синий цвет вследствие образования $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

7. Обнаружение катионов Na^+ и K^+ (VI группа). Для обнаружения ионов Na^+ и K^+ необходимо удалить все мешающие катионы. Для этого к одной части (3–4 капли) исследуемого раствора добавляют раствор K_2CO_3 до щелочной реакции, к другой части – раствор Na_2CO_3 . Мешающие катионы осаждаются в виде карбонатов или гидроксидов. После центрифугирования осадки отбрасывают, а в растворе 1 определяют ион Na^+ , в растворе 2 – ион K^+ .

7а. Обнаружение ионов Na^+ микрокристаллоскопической реакцией с уранилацетатом в уксуснокислой среде:



Образуются зеленовато-желтые или бесцветные тетраэдры и октаэдры.

7б. Обнаружение ионов K^+ микрокристаллоскопической реакцией с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Образуется желтый осадок $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

По сравнению с анализом смеси ионов аналитическая задача усложняется, когда необходимо провести анализ неизвестного вещества. Такой анализ может иметь следующие цели: 1) установить ориентировочно природу вещества (соль, оксид, металл, сплав и т. д.); 2) обнаружить в известном веществе примеси других веществ; 3) установить состав неизвестного вещества.

Рассмотрим последнюю задачу качественного анализа более подробно. В качестве неизвестного вещества при установлении его состава могут быть кислоты, оксиды, соли (средние, кислые, двойные, смешанные, основные), металлы, сплавы, неметаллы, руды, горные породы и др. Существует общий подход к проведению качественного химического анализа перечисленных веществ. Анализ неизвестного вещества проводят в две стадии: 1) предварительные испытания; 2) систематический или дробный анализ катионов и анионов.

Предварительные испытания позволяют, во-первых, получать некоторые ориентировочные указания, полезные при выборе наиболее рационального способа переведения образца в раствор или облегчающие выполнение анализа; во-вторых, установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа или которые изменяются в ходе анализа (например, за счет изменения степени окисления).

Предварительные испытания состоят из следующих операций.

1. Оценка внешнего вида неизвестного вещества, агрегатного состояния, цвета, запаха.

2. Окрашивание несветящегося пламени газовой горелки. Натрий дает желтое окрашивание, барий – зелено-желтое, калий – фиолетовое, медь, висмут – зеленое, кальций – кирпично-красное, свинец, олово, сурьма, мышьяк – бледно-синее, стронций – карминово-красное.

3. Нагревание в трубке или фарфоровой чашке (600 °С). Фиксируется: а) появление воды, что указывает на присутствие в исследуемом веществе соединений, содержащих кристаллизационную воду, гидроксидов, органических веществ, основных или кислых солей; б) появление белого или цветного налета (возгонка); в) изменение окраски, что харак-

терно для некоторых веществ, у которых с повышением температуры изменяется способность поглощать свет, например оксид цинка ZnO при нагревании переходит из белой формы в желтую; г) выделение летучих продуктов разложения, что указывает на присутствие некоторых анионов в составе неизвестного вещества: CO_2 – карбонатов, SO_2 – сульфитов и тиосульфатов тяжелых металлов, NO_2 – нитратов и нитритов, Br_2 – бромидов в присутствии окислителей, I_2 – иодидов в присутствии окислителей.

4. Получение окрашенных перлов (табл. 10.1). При нагревании вещества с тетраборатом натрия ($Na_2B_4O_7$) или с натрийаммонийгидрофосфатом ($NaNH_4HPO_4$) в ушке платиновой или нихромовой проволоки образуется характерно окрашенный перл (стеклообразная бусинка).

Таблица 10.1. Качественный анализ некоторых катионов по окраске перлов

Катион	Цвет перла в пламени	
	окислительном	восстановительном
Cr^{3+}	изумрудно-зеленый	изумрудно-зеленый
Co^{2+}	синий	синий
Cu^{2+}	зеленый	зеленый
Mn^{2+}	фиолетовый	бесцветный
Fe^{2+}, Fe^{3+}	желтый	зеленый

5. Воздействие серной кислотой. При кислотном разложении серной кислотой выделяются газообразные продукты, которые определяются по цвету или по другой характерной реакции. Таким образом, кислотное разложение используют для определения анионов.

При действии 1М-ным раствором H_2SO_4 выделяются следующие газы, соответствующие: CO_2 – карбонатам, SO_2 – сульфитам и тиосульфатам, H_2S – сульфидам, HCN – цианидам, NO_2 – нитритам.

При действии концентрированной H_2SO_4 выделяются следующие газы, соответствующие: Cl_2 , HCl – хлоридам, NO_2 – нитратам, CrO_2Cl_2 – дихроматам, хроматам + хлоридам, CO_2 , CO – оксалатам, O_2 – пероксидам, оксидам, гидроксидам.

6. Воздействие растворителями. Для перевода твердого вещества в раствор применяют строго оговоренное по порядку растворение отдельных его частей при комнатной температуре и нагревание в следующих растворах: 1) в H_2O ; 2) в CH_3COOH ; 3) в разбавленной HCl (2 моль/л); 4) в концентрированной HCl ; 5) в разбавленной $HCl + H_2O_2$; 6) в разбавленной HNO_3 , если остаток от 4 окрашен в темный цвет;

7) в $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ (царская водка), если остаток от 6 имеет черный или красный цвет; 8) в 30%-м растворе NaOH ; 9) в 25%-м растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 10) в насыщенном растворе соды при нагревании (содовая вытяжка); 11) сплавление с кислыми плавнями ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или KHSO_4):



12) сплавление с щелочными плавнями (Na_2CO_3 , $\text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$).

Если для анализа дан раствор, определяют pH раствора и по его значению делают соответствующий вывод. Например, в сильноокислой среде не могут содержаться карбонаты, тиосульфаты, сульфиты, нитриты, средние соли фосфорной и мышьяковистой кислот. Если в растворе содержится только один катион, то по значению pH можно почти однозначно судить об отсутствии следующих катионов: pH = 3,0 – Sb^{3+} , Sb^{V} , Sn^{IV} , Sn^{2+} , Bi^{3+} ; pH = 3,0–5,0 – Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{IV} ; pH = 5,0–7,0 – Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; pH = 7,0–9,0 – Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Mn^{2+} ; pH = 9,0 – Mg^{2+} .

7. Обнаружение окислителей и восстановителей. Окислители обнаруживают действием на анализируемое вещество смеси $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$, восстановители обнаруживают действием смесей $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}^{3+} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

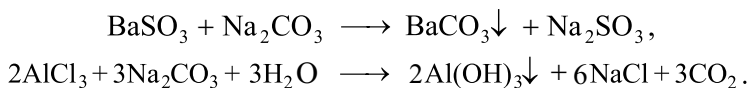
После предварительных испытаний и растворения вещества приступают к его *систематическому анализу*, начиная с обнаружения катионов. Это целесообразно, так как наличие некоторых катионов свидетельствует об отсутствии ряда анионов.

Независимо от того, какой метод анализа выбран, сначала «открывают» ионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Затем проводят систематический анализ катионов. Следует помнить, что если дана двойная соль типа NaKCO_3 , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMgF_3 , необходимо обнаружить два катиона.

Далее переходят к обнаружению анионов. Присутствие или отсутствие некоторых анионов устанавливают попутно с открытием катионов. Например, ион PO_4^{3-} открывают перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония. Если в растворе отсутствует мышьяк, анионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} присутствовать не могут. Анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_2^- обычно устанавливают попутно с открытием катионов по выделению газов при подкислении и в предварительных испытаниях.

Об отсутствии или присутствии тех или иных анионов в исследуемом веществе можно судить по растворимости солей открытых уже катионов. Если в растворе присутствуют катионы тяжелых металлов, их необходимо удалить, чтобы они не мешали открытию анионов. Это

достигается кипячением исследуемого вещества с раствором Na_2CO_3 . При этом анионы, входящие в состав неизвестного вещества, переходят в раствор в виде соответствующих солей натрия, катионы же остаются в осадке:



Полученный раствор, называемый *содовой вытяжкой*, служит для открытия анионов. На одну порцию исследуемого раствора воздействуют $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} = 7,0$, а на другую – смесью $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$, определяя таким образом, к какой аналитической группе принадлежат анионы, и затем проводят соответствующее обнаружение анионов.

В качестве примера разберем анализ индивидуального вещества (соли) неизвестного состава. Требуется установить его химический состав. Дано белое кристаллическое вещество, допустим $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

1. По внешнему виду можно сразу предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др.).

2. Окрашивание пламени. Пламя не окрашивается в характерные цвета, следовательно, отсутствуют ионы, указанные в п. 2 (стр. 174).

3. При нагревании в калильной трубке (тугоплавкой пробирке) выделяются пары воды, конденсирующиеся в капли на холодных стенках трубки. Следовательно, в состав вещества, по-видимому, входит кристаллизационная вода или оно представляет собой основную или кислую соль, кислоту или основание.

4. Анализируемое вещество не образует окрашенных перлов.

5. Воздействие серной кислотой. При действии разбавленной серной кислоты вещество растворяется, при этом не наблюдается каких-либо изменений (выделение газа и т. д.). Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, гидрокарбонатом, сульфидом.

6. Растворение вещества. Исследуемое соединение растворяется в воде.

7. Определение pH раствора. Водный раствор исследуемого вещества имеет $\text{pH} < 7,0$, следовательно, вещество может быть кислотой или солью, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.

8. Обнаружение окислителей и восстановителей. В двух пробирках с $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при добавлении анализируемого вещества изменений не происходит. Следовательно, окислители и восстановители отсутствуют.

9. Обнаружение катионов. В отдельных пробах раствора проводят реакции обнаружения ионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , рекомендованными ранее реакциями. Указанные ионы не обнаружены.

К части водного раствора исследуемого вещества по каплям добавляют раствор NaOH . Выпадает белый осадок, который растворяется при дальнейшем добавлении NaOH . Можно предположить присутствие ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} или Al^{3+} .

К новой порции водного раствора вещества по каплям добавляют разбавленный раствор NH_3 . Выпадает белый осадок, нерастворимый в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Можно предположить наличие Al^{3+} . Подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином из новой порции раствора.

10. Обнаружение анионов. К водному раствору соли алюминия добавляют раствор AgNO_3 . Осадка не образуется, следовательно, отсутствуют анионы I группы. При добавлении к новой порции раствора нитрата бария выпадает белый осадок, нерастворяющийся при добавлении к нему HCl . Следовательно, в растворе присутствуют SO_4^{2-} -ионы.

Из приведенных исследований делают вывод, что дана соль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое аналитическая реакция?
2. Перечислите признаки аналитических реакций.
3. Что такое предел обнаружения?
4. Какие аналитические реакции называют общими, групповыми, селективными и специфическими?
5. Почему нужно соблюдать определенные условия проведения аналитических реакций? Приведите примеры.
6. Что такое дробный и систематический методы анализа?
7. Перечислите систематические методы анализа.
8. Почему анализ неизвестного вещества начинают с предварительных испытаний? Что входит в предварительные испытания?
9. Каким образом реакции гидролиза можно использовать при разделении и обнаружении смеси ионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ?
10. Приведите примеры использования амфотерности в ходе анализа смеси катионов.
11. С какой целью при осаждении Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} групповым реактивом в сероводородном методе в щелочной раствор необходимо вводить хлорид аммония?
12. При определении каких катионов используют роданидные комплексы? Напишите реакции их получения и объясните условия проведения реакции.

13. Предложите схемы анализа следующих смесей:

1) Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} ; 2) Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^{+} ; 3) Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} .

14. Какие существуют классификации анионов?

15. Какие свойства анионов положены в основу их аналитической классификации?

16. Как различить и разделить карбонат- и сульфат-ионы?

17. Докажите дробным методом анализа, что в смеси Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} присутствуют Co^{2+} и Mn^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

Методы обнаружения и разделения элементов: практическое руководство / под ред. И. П. Алимариной. – М.: Изд. МГУ, 1984. – 206 с.

Пономарев В. Д. Аналитическая химия: учебник для фармац. и мед. институтов: в 2 кн. Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. Кн. 1 – 303 с.; Кн. 2 – 288 с.

Ляликов Ю. С., Клячко Ю. А. Теоретические основы современного качественного анализа. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

Крешков А. П. Основы аналитической химии: учебник для химико-технологических вузов. 3-е изд. перераб. и доп.: в 2 кн. Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. Кн. 1 – 471 с.; Кн. 2 – 456 с.

Крешков А. П. и др. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа: учебн. пособие для вузов / под ред. А. П. Крешкова. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1971. – 217 с.

Жуков А. Ф. и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

Аноорганикум: в 2 т. Т. 2: Химический анализ / пер. с нем. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1984. – 632 с.

Драго Р. Физические методы в химии: в 2 т. / пер. с англ. под ред. О. А. Реутова. – М.: Мир, 1981. Т. 1 – 422 с.; Т. 2 – 456 с.

Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика): учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – 615 с.

Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.

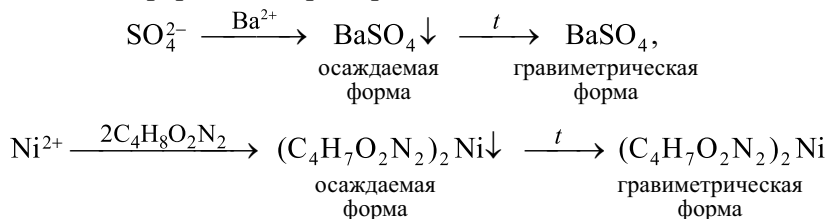
Кузнецов В. В. Аналитические реакции для идентификации ионов элементов в растворах: учебн. пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 164 с.

Часть III

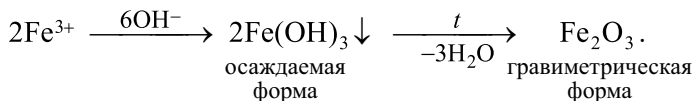
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений точно известного постоянного состава. Гравиметрические определения можно разделить на три группы: методы осаждения, отгонки и выделения.

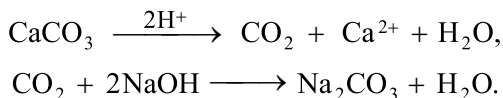
Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого химического соединения, фильтровании, прокаливании (или высушивании) до постоянной массы и последующем определении массы полученного вещества. При этом различают осаждаемую форму (ОФ) – в виде которой определяемое вещество осаждают, и гравиметрическую форму (ГФ) – в виде которой определяемое вещество взвешивают. Гравиметрическая форма может совпадать с осаждаемой формой, например:



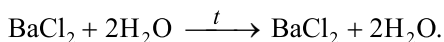
или отличаться от нее:



Методы отгонки основаны на отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямое определение) или массы остатка (косвенное определение). Например, прямое определение CO_2 , выделяющегося при кислотном разложении карбонатов:



Массу диоксида углерода определяют по увеличению массы поглотительной трубки, заполненной асбестом, пропитанным NaOH, и CaO. Примером косвенного определения может служить метод определения кристаллизационной воды в неорганических соединениях:



Содержание кристаллизационной воды определяют по разности массы образца до и после прокаливании.

Методы выделения основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества. Этот принцип положен в основу электрогравиметрического метода анализа, в котором определяемый компонент выделяется из раствора в результате электрохимических реакций, протекающих на электродах. Среди гравиметрических методов анализа наиболее широко применяют метод осаждения, который и будет рассмотрен в следующих разделах.

11.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ

11.1.1. Механизм процесса осаждения

В процессе образования осадка различают три основных параллельно протекающих процесса: 1) образование зародышей кристаллов (центров кристаллизации); 2) рост кристаллов; 3) объединение (агрегация) хаотично ориентированных мелких кристаллов.

В начальный момент смешивания реагирующих компонентов раствор, содержащий эти компоненты, пересыщается (если произведение концентраций ионов реагирующих компонентов больше, чем произведение растворимости малорастворимого продукта их реакции), и образуются мельчайшие частицы осадка – зародыши. *Зародыши кристалла* – наименьший агрегат атомов, молекул или ионов, который образуется в виде твердой фазы при осаждении и способен к самопроизвольному росту. Образование зародышей в пересыщенном растворе может происходить как самопроизвольно, так и при введении в раствор твердых частиц осадка (или частиц другой природы), которые могут служить центром образования зародышей. Нерастворимые частицы, содержащиеся в реактивах и растворителе, также являются центром образования зародышей. Время с момента смешивания растворов реагирующих веществ до появления зародышей называют *индукционным периодом*,

продолжительность его зависит от концентрации реагирующих веществ, а также от природы осадка. Так, при осаждении творожистого осадка хлорида серебра индукционный период незначителен, а при осаждении кристаллических осадков – достаточно велик.

Рост кристаллов происходит за счет диффузии ионов к поверхности растущего кристалла и осаждения этих ионов на его поверхности и определяется не только диффузионными процессами, но и структурой растущих кристаллов, дефектами кристаллической решетки, внедрением в нее различных ионов и т. д.

Число и размер частиц осадка зависят от соотношения скорости образования зародышей кристаллов и скорости роста кристаллов. Если скорость образования зародышей кристаллов мала по сравнению со скоростью роста кристаллов, образуется небольшое число крупных частиц – осадок крупнокристаллический, при обратном соотношении скоростей получается мелкодисперсный осадок, состоящий из большого числа мелких частиц. Скорости обоих процессов зависят от относительного пересыщения раствора, которое определяется выражением:

$$\text{Относительное пересыщение} = \frac{c - S}{S}, \quad (11.1)$$

где c – концентрация осаждаемого вещества в растворе, получаемая в момент внесения осадителя; S – растворимость.

Установлено, что с увеличением относительного пересыщения скорость образования зародышей кристаллов возрастает по экспоненциальному закону, а скорость роста кристаллов – прямо пропорционально (рис. 11.1). Как видно из рисунка, при низком относительном пересыщении преимущественно происходит рост кристаллов. С увеличением пересыщения раствора (уменьшением растворимости осаждаемого вещества) процесс зародышеобразования практически подавляет процесс роста кристаллов, образуется мелкодисперсный осадок, а в случае осаждения веществ с малыми значениями произведения растворимости

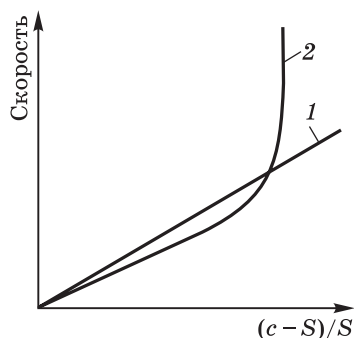


Рис. 11.1. Влияние относительного пересыщения на процесс осаждения:

1 – рост кристаллов; 2 – образование зародышей

образуются аморфные осадки и коллоидные растворы (коллоиды), состоящие из диспергированных в растворе твердых частиц осаждаемого вещества размером 10^{-7} – 10^{-5} см. Коллоидные частицы несут положительный или отрицательный заряды, наличие которых обусловлено адсорбцией катионов или анионов на поверхности коллоидных частиц.

В соответствии с правилом адсорбции (см. разд. 11.1.3), на поверхности коллоидной частицы в процессе ее образования в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав малорастворимого соединения. Например, при добавлении к раствору хлорида натрия избытка осадителя – нитрата серебра – образовавшиеся частицы хлорида серебра становятся положительно заряженными вследствие адсорбции на них ионов серебра (первичный адсорбционный слой). Под действием электростатических сил вокруг заряженных частиц образуется слой противоионов (в данном случае нитрат-ионов), часть которых прочно связана с первичным адсорбционным слоем, а часть находится в диффузном слое. Заряд коллоидной частицы определяется разностью зарядов первичного адсорбционного слоя и слоя противоионов, прочно связанного с ним.

Благодаря наличию двойного электрического слоя (первичного адсорбционного слоя и противоионов) коллоидные частицы отталкиваются друг от друга.

Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты, которые можно осадить, называют *коагуляцией*. Чем выше концентрация и заряд ионов электролита (ионная сила раствора), тем меньше радиус диффузного слоя противоионов и тем менее устойчива коллоидная система. Поэтому процессу коагуляции способствует добавление электролитов-коагуляторов, ионы которых являются противоионами по отношению к заряженной коллоидной частице, а также нагревание. В качестве таких электролитов обычно используют соли аммония или летучие кислоты, которые разрушаются в дальнейшем при переводе осадка в гравиметрическую форму и не загрязняют его. При коагуляции гидрофобных коллоидов (т. е. имеющих незначительное сродство к воде) образуются творожистые осадки, например AgCl и другие, при коагуляции гидрофильных коллоидов (т. е. имеющих высокое сродство к воде) образуются студенистые аморфные осадки, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.

Из выражения (11.1) следует, что относительное пересыщение тем больше, чем больше s и меньше S . Таким образом, регулировать число и размеры частиц осадков можно, изменяя эти величины. Для получения, например, крупнокристаллического осадка необходимо увеличить S или уменьшить s . Увеличить растворимость S можно, повысив температуру или увеличив ионную силу раствора; уменьшить концентрацию s можно, разбавив раствор или медленно добавляя осадитель по каплям при перемешивании.

При стоянии (или при нагревании) кристаллического осадка в контакте с маточным раствором происходит процесс старения (созревания) осадка. При этом различают рекристаллизацию, «созревание» по Оствальду, термическое и химическое старение. В процессе рекристаллизации наблюдается непрерывный переход ионов из кристаллической решетки осадка в раствор и обратно, при этом также уменьшается количество адсорбируемых посторонних ионов, происходит «самоочистка» осадка. Скорость рекристаллизации увеличивается с ростом температуры. «Созревание» по Оствальду заключается в растворении мелких кристаллов и упорядочении роста больших кристаллов. Термическое старение – упорядочение роста кристаллов под действием температуры. Химическое старение характерно для гидратов солей, например, осадок оксалата кальция выпадает в виде смеси ди- и тригидрата, которые при повышении температуры переходят в моногидрат, при этом осадок самоочищается. В результате процесса старения образуется более чистый, крупнокристаллический, лучше фильтрующийся осадок с кристаллами более правильной формы.

Осадок (форма осаждения), используемый в гравиметрическом анализе, должен удовлетворять следующим основным требованиям: 1) осадок должен обладать малой растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/л); 2) быть химически чистым, примеси должны легко удаляться в процессе последующих операций (фильтрования, промывания, высушивания, перевода в гравиметрическую форму); 3) форма осадка должна быть удобной для последующих операций.

11.1.2. Растворимость осадков

Влияние ионной силы раствора. В аналитической практике образование и растворение осадка всегда происходит в присутствии посторонних электролитов. Так, при взаимодействии, например, растворов, содержащих стехиометрические количества BaCl_2 и Na_2SO_4 , в системе наряду с образовавшимся BaSO_4 и одноименными с осадком ионами Ba^{2+} и SO_4^{2-} будут находиться разноименные с осадком ионы Na^+ и Cl^- . Нахождение в растворе электролита, содержащего разноименные с осадком ионы, увеличивает ионную силу раствора I . При этом существенное влияние оказывают как концентрация ионов, находящихся в растворе, так и их заряд:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2,$$

где c_i – молярная концентрация i -го иона; z_i – заряд i -го иона.

В соответствии с уравнением Дебая–Хюккеля [см. уравнение (2.7)], с увеличением ионной силы уменьшаются коэффициенты активности ионов. Рассмотрим осадок типа M_mAn_n . Поскольку $K_S(M_mAn_n) = \gamma^m(M^{n+})[M^{n+}]^m \gamma^n(An^{m-})[An^{m-}]^n$ – величина постоянная, то при уменьшении коэффициентов активности ионов равновесные концентрации ионов $[M^{n+}]^m$ и $[An^{m-}]^n$ увеличиваются, а растворимость осадков возрастает.

Таким образом, введение в насыщенный раствор малорастворимого вещества раствора электролита, не содержащего одноименных с малорастворимым веществом ионов, вызывает увеличение растворимости малорастворимого вещества (осадка). Поскольку вводимые электролиты обычно представляют собой хорошо растворимые соли (KCl , $NaCl$, $NaNO_3$ и др.), данное явление иногда называют *солевым эффектом*. Растворимость осадка при этом возрастает с увеличением концентрации вводимого электролита; растворимость осадков, содержащих многозарядные ионы, изменяется более резко, чем в случае однозарядных. Как видно из рис. 11.2, при увеличении концентрации KNO_3 от 0 до 0,02 моль/л растворимость $BaSO_4$ возрастает примерно в 2 раза, а растворимость $AgCl$ – примерно в 1,2 раза. Таким образом, в присутствии посторонних электролитов ($I > 0$), но при отсутствии конкурирующих реакций (при $\alpha^m(M^{n+})$ и $\alpha^n(An^{m-}) = 1$) растворимость рассчитывают по следующей формуле:

$$S(M_mAn_n) = \sqrt{K_S(M_mAn_n)/(m^m n^n \gamma^m(M^{n+}) \gamma^n(An^{m-}))}. \quad (11.2)$$

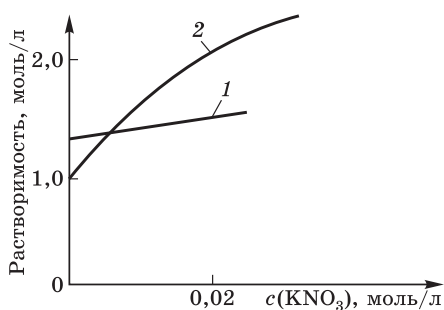


Рис. 11.2. Влияние концентрации KNO_3 на растворимость некоторых солей: 1 – $AgCl$, 2 – $BaSO_4$

Пример 11.1. Рассчитать растворимость $AgCl$: а) в воде при 25 °C; б) в присутствии 0,005М-го раствора KNO_3 . $S(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

► а) $I = 0$;

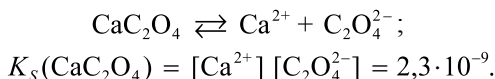
$$S(AgCl) = \sqrt{K_S(AgCl)} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{б) } I = 0,005 \text{ моль/л; } \gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 0,92;$$

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl}) / (\gamma(\text{Ag}^+) \gamma(\text{Cl}^-))} = \\ = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} / (0,92 \cdot 0,92)} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } \blacksquare$$

Влияние одноименных ионов. Введение в раствор одноименных с осадком ионов приводит к сдвигу равновесия и, соответственно, к уменьшению растворимости осадка.

Например, для осаждения Ca^{2+} в виде оксалата к раствору соли кальция приливают раствор оксалата аммония. При добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в количестве, эквивалентном количеству ионов кальция, образуется осадок CaC_2O_4 и устанавливается равновесие



Тогда растворимость CaC_2O_4 , рассчитанная по формуле (11.2), будет равна

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При добавлении избытка оксалата аммония в растворе будет находиться избыток оксалат-ионов и произведение растворимости оксалата кальция составит

$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{приб}}).$$

Так как присутствие оксалата аммония подавляет диссоциацию оксалата кальция, концентрацией оксалат-ионов, образующихся в результате диссоциации оксалата кальция, можно пренебречь. Тогда

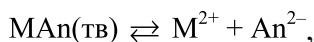
$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{приб}}, \\ S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{приб}}.$$

Если прилить, например, 0,01М-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, то

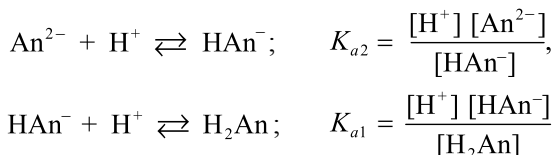
$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следует отметить, что в некоторых случаях при введении в раствор избыточного количества ионов, одноименных с осадком, растворимость осадка может увеличиться вследствие образования растворимых комплексов. Так, AgCl в присутствии хлорид-ионов образует комплексы состава AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и т. д. Кроме того, с увеличением концентрации вводимого электролита возрастает ионная сила раствора и растворимость увеличивается.

Влияние pH среды. Если осадок представляет собой соль слабой, например двухосновной, кислоты, то при добавлении более сильной кислоты анионы осадка, находящиеся в растворе, будут взаимодействовать с ионами водорода с образованием слабой кислоты. При этом равновесие



сдвигается вправо за счет протекания реакций:



и растворимость осадка увеличивается. С учетом концентраций всех форм, в которых кислота H_2An присутствует в растворе

$$c(\text{An}^{2-}) = [\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{H}_2\text{An}],$$

растворимость осадка, представляющего собой соль слабой двухосновной кислоты (бинарный электролит), рассчитывают по формуле:

$$\begin{aligned} S(\text{MAn}) &= [\text{M}^{2+}] = \sqrt{K_s(\text{MAn}) \alpha(\text{An}^{2-})} = \\ &= \sqrt{K_s(\text{MAn}) \{1 + ([\text{H}^+]/K_{a2}) + [\text{H}^+]^2/(K_{a1}K_{a2})\}}, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где

$$\alpha(\text{An}^{2-}) = \frac{c(\text{An}^{2-})}{[\text{An}^{2-}]} = \frac{[\text{An}^{2-}] + ([\text{H}^+][\text{An}^{2-}]/K_{a2}) + [\text{H}^+]^2[\text{An}^{2-}]/(K_{a1}K_{a2})}{[\text{An}^{2-}]}$$

Для соли слабой трехосновной кислоты H_3An (бинарный электролит), соответственно:

$$\begin{aligned} S(\text{MAn}) &= [\text{M}^{3+}] = \\ &= \sqrt{K_s(\text{MAn}) + (1 + [\text{H}^+]/K_{a3}) + \{[\text{H}^+]^2/(K_{a2}K_{a3})\} + \{[\text{H}^+]^3/(K_{a1}K_{a2}K_{a3})\}}, \end{aligned} \quad (11.4)$$

где K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} – ступенчатые константы диссоциации кислоты.

Таким образом, в кислой среде растворимость осадка, представляющего собой соль слабой кислоты, тем больше, чем больше его произведение растворимости, чем больше концентрация ионов водорода (ниже pH) и чем меньше константа диссоциации кислоты, анионы которой входят в состав осадка. Так, $K_s(\text{CaCrO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-4} > K_s(\text{SrCrO}_4) = 3,6 \cdot 10^{-5} > K_s(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$, поэтому CaCrO_4 растворим даже в воде, SrCrO_4 растворим в уксусной кислоте, BaCrO_4 растворим только в неорганических кислотах. $K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$;

$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7} < K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2} > K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$, поэтому карбонат кальция растворим в уксусной кислоте, тогда как оксалат кальция – нерастворим (он растворяется в минеральных кислотах). Если осадок представляет собой соль сильной кислоты (например, BaSO_4 , BiI_3), то при увеличении кислотности среды его растворимость практически не изменяется.

Пример 11.2. Рассчитать растворимость CaC_2O_4 в 0,01М-ном растворе HCl .

$$\blacktriangleright \quad K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}, \quad K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}, \quad K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5};$$

$$\begin{aligned} S(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= \sqrt{K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) \{1 + [\text{H}^+]/K_{a2} + [\text{H}^+]^2/(K_{a1}K_{a2})\}} = \\ &= \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} [1 + 10^{-2}/(5,4 \cdot 10^{-5}) + 10^{-4}/(5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5})]} = \\ &= 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. } \blacksquare \end{aligned}$$

Влияние комплексообразующих реагентов. При введении в систему *раствор—осадок* соединений, образующих устойчивые комплексы с катионами малорастворимого электролита, растворимость осадка увеличивается. Если лиганд L образует комплексы, например, с катионом M^* , то катион может присутствовать в растворе в нескольких формах: M , ML_1 , ML_2 , ..., ML_n . С учетом концентраций всех форм, в которых катион M присутствует в растворе

$$c(M) = [M] + [ML_1] + [ML_2] + \dots + [ML_n],$$

растворимость осадка (бинарный электролит) рассчитывают по формуле:

$$\begin{aligned} S(MAn) &= [An] = \sqrt{K_S(MAn) \alpha(M)} = \\ &= \sqrt{K_S(MAn) \{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_{n-1}K_n[L]^n\}}, \end{aligned} \quad (11.5)$$

где $\alpha(M) = c(M)/[M]$; K_1, K_2, \dots, K_n – ступенчатые константы устойчивости комплексов (см. также разд. 2.3.2).

Пример 11.3. Вычислить растворимость AgBr в 0,01М-ном водном растворе аммиака.

$$\blacktriangleright \quad K_S(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}, \quad K_1([\text{Ag}](\text{NH}_3)]^+) = 2,1 \cdot 10^3, \\ K_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 1,7 \cdot 10^7;$$

$$\begin{aligned} S(\text{AgBr}) &= \sqrt{K_S(\text{AgBr}) \{1 + K_1[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3] + K_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{NH}_3]^2\}} = \\ &= \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13} (1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,01 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,01)^2)} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } \blacksquare \end{aligned}$$

* Заряды ионов для простоты опущены.

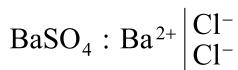
В заключение следует отметить, что на растворимость осадков, помимо перечисленных выше факторов, также оказывают влияние: 1) температура; 2) природа растворителя (растворимость большинства неорганических соединений в органических растворителях меньше, чем в воде); 3) конкурирующие окислительно-восстановительные реакции.

Таким образом, для удовлетворения основного требования, предъявляемого к осадку в гравиметрическом анализе, – его малой растворимости – необходимо вести осаждение в присутствии одноименных ионов (добавляя избыток осадителя, обычно полуторакратный), при строго определенном рН среды, при отсутствии мешающих комплексобразующих реагентов, окислителей или восстановителей и т. д., помимо этого необходимо контролировать температуру, при которой проводится осаждение.

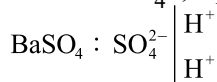
11.1.3. Загрязнение осадков

Основной причиной, вызывающей загрязнение осадков, является соосаждение. *Соосаждением* называют одновременное осаждение растворимого компонента с макрокомпонентом (осадком) из одного и того же раствора путем адсорбции, окклюзии, образования смешанных кристаллов или механического захвата частиц других фаз. Осадки при этом загрязнены веществами, произведение растворимости для которых не достигается.

Адсорбция – процесс самопроизвольного увеличения поверхностной концентрации растворенных веществ на границе раздела фаз раствор–осадок. В соответствии с правилом адсорбции на поверхности осадка в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки осадка и находящиеся в избытке (первичная адсорбция). При этом поверхность осадка приобретает положительный или отрицательный заряд, в зависимости от того, какие ионы в растворе находятся в избытке. Под действием заряда к поверхности осадка притягиваются противоионы, которые удерживаются слабее первично адсорбированных ионов. При осаждении, например, сульфат-ионов действием избытка раствора хлорида бария первично адсорбированными на поверхности BaSO_4 ионами после полного осаждения осадка являются ионы бария, противоионами – хлорид-ионы:



При осаждении ионов бария действием избытка H_2SO_4 первично адсорбированными ионами являются SO_4^{2-} , противоионами – H^+ :



Адсорбируемость ионов на поверхности осадка зависит также от концентрации ионов, находящихся в растворе, от заряда ионов (многозарядные адсорбируются легче однозарядных) и от их размера (при прочих равных условиях в первую очередь адсорбируются ионы, имеющие примерно тот же размер, что и ионы, входящие в состав кристаллической решетки осадка). Количество адсорбированных на поверхности осадка ионов тем больше, чем больше его поверхность, поэтому к адсорбции более склонны осадки с развитой поверхностью, т. е. аморфные. Для предотвращения явления адсорбции осаждение как аморфных, так и кристаллических осадков проводят в условиях, позволяющих получить осадки с наименьшей поверхностью (см. ниже табл. 11.2); повышение температуры также способствует уменьшению адсорбции, так как адсорбция – экзотермический процесс. Количество адсорбированных примесей можно уменьшить при промывании осадков на фильтре водой или промывной жидкостью, а также в случае кристаллических осадков в процессе их старения.

Окклюзия – процесс включения посторонних веществ внутрь осадков в ходе их образования. Окклюзия характерна для кристаллических осадков и наблюдается при быстром росте кристаллов, когда часть противоионов, адсорбированных на поверхности растущего кристалла, остается внутри кристалла. Так, при осаждении сульфат-ионов из раствора Na_2SO_4 действием хлорида бария в процессе образования BaSO_4 на его поверхности адсорбируются находящиеся в избытке сульфат-ионы, противоионами являются ионы натрия. При добавлении избытка осадителя ионы натрия вытесняются ионами бария, но при быстром росте кристаллов ионы натрия вытесняются не полностью и внутри кристаллов появляются включения Na_2SO_4 . Окклюзированные примеси не удаляются промыванием, но окклюзию можно уменьшить путем переосаждения осадка, а также в процессе его старения. Степень окклюзии в процессе осаждения можно уменьшить медленным добавлением осадителя по каплям, при перемешивании.

Смешанные кристаллы – кристаллы, содержащие второй компонент, внедряющийся в решетку основного кристалла и распределенный в этой решетке. Например, Ba^{2+} и Pb^{2+} имеют одинаковые заряды и близкие ионные радиусы ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,135$ нм; $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,120$ нм), поэтому Pb^{2+} изоморфно замещает Ba^{2+} в кристаллической решетке BaSO_4 при его осаждении, и образуются смешанные кристаллы $m\text{BaSO}_4 \times n\text{PbSO}_4$. При осаждении BaSO_4 в присутствии CrO_4^{2-} ($\text{pH} < 7,0$) или MnO_4^- образуется осадок, окрашенный в желтый или, соответственно, в розовый цвет вследствие частичного замещения сульфат-ионов в кристаллической решетке осадка хромат- или, соответствен-

но, перманганат-ионами. Образование смешанных кристаллов сульфата бария с нитратами объясняется мешающее действие нитратов при осаждении BaSO_4 . Предотвратить образование смешанных кристаллов можно, удалив мешающие ионы до осаждения.

Механический захват – процесс случайного включения относительно малых количеств других фаз (например, воды, частиц пыли, раствора и др.) внутрь осадка в ходе его образования. Механический захват обусловлен, например, несовершенством кристаллической решетки осадка, наличием в ней пустот и трещин при быстром росте кристаллов. Для уменьшения механического захвата необходимо осаждавать кристаллические осадки из разбавленных растворов, добавляя осадитель медленно по каплям, при перемешивании. Переосаждение, в том числе и старение кристаллических осадков, также способствует устранению механического захвата примесей.

Еще одной причиной загрязнения осадков может служить последующее осаждение, в ходе которого на поверхности ранее выделенного осадка осаждается химически отличающаяся от него форма соединения, обычно, хотя и необязательно, содержащего ион, одноименный с осадком. Так, при отделении Ca^{2+} от Mg^{2+} действием оксалата можно превысить $K_S(\text{MgC}_2\text{O}_4)$, но осадок его не выпадет. Только после осаждения CaC_2O_4 медленно выпадает осадок MgC_2O_4 ($K_S(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 8,5 \cdot 10^{-5}$; $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$). В этом случае для получения чистого CaC_2O_4 необходимо провести переосаждение осадка.

Таким образом, условия осаждения кристаллических или аморфных осадков, выбираемые в каждом конкретном случае, должны способствовать получению химически чистых осадков.

11.1.4. Выбор осадителя

При выборе осадителя в гравиметрическом анализе руководствуются следующими основными положениями.

1. Осадитель должен селективно реагировать с определяемым компонентом с образованием наименее растворимого соединения. Например, из двух осадителей SrCl_2 и BaCl_2 для осаждения сульфат-ионов предпочтительно применение BaCl_2 , так как

$$S(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_S(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} <$$

$$< S(\text{SrSO}_4) = \sqrt{K_S(\text{SrSO}_4)} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

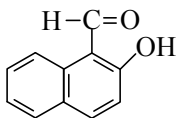
2. Ионы осадителя, разноименные с ионами образующегося осадка, должны легко удаляться с поверхности осадка в ходе последующих операций (промывания осадка на фильтре, перевода в гравиметрическую форму). Например, из двух осадителей NaOH и NH_4OH для осаждения Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ предпочтительно применение NH_4OH , так как NH_4^+ -ионы легко удаляются при последующем прокаливании осадка.

3. Для осаждения кристаллических и аморфных осадков осадителя следует брать в 1,5 раза больше, чем рассчитано по уравнению реакции осаждения.

11.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ-ОСАДИТЕЛИ

Некоторые органические реагенты используют в гравиметрии (см. также разд. 3.2). Органические аналитические реагенты-осадители имеют следующие преимущества по сравнению с неорганическими осадителями.

1. Органические осадители способствуют снижению предела обнаружения. Молекулярная масса гравиметрической формы достаточно велика, а доля, вносимая в ее значение определяемым металлом, относительно мала, что приводит к уменьшению гравиметрического фактора* и, следовательно, к снижению предела обнаружения. Например, при гравиметрическом определении бериллия в виде BeO значение $F(\text{Be}/\text{BeO})$ равно 0,3605, а при использовании в качестве осадителя 2-гидроксинафтойного альдегида



осаждающего Be^{2+} в форме зелено-желтого кристаллического осадка, $F(\text{Be}/\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Be}) = 0,02565$.

2. При осаждении органическими растворителями, регулируя pH, возможно достичь селективного, а иногда и специфического осаждения ионов.

* Гравиметрический фактор представляет собой отношение молекулярной (атомной, ионной) массы определяемого вещества $M_r(\text{A})$ к молекулярной массе гравиметрической формы $M_r(\text{ГФ})$ с соответствующими стехиометрическими коэффициентами (m, n): $F = m M_r(\text{A}) / [n M_r(\text{ГФ})]$.

3. Образующиеся осадки негигроскопичны, и в тех случаях, когда они имеют определенный стехиометрический состав, после высушивания их можно непосредственно взвешивать.

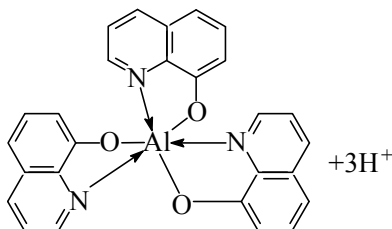
Органический осадитель всегда добавляют в растворенном состоянии, предпочтительно в виде водного раствора. Плохо растворимые в воде, но обладающие кислотными или основными свойствами органические реагенты используют в виде водных растворов солей щелочных металлов или ацетата. Другие нерастворимые реагенты обычно растворяют в смешивающихся с водой органических растворителях, таких как некоторые спирты и кетоны, диоксан и др.

Органические соединения растворяются в воде, если в состав их молекул входят гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), содержащие атомы с неподеленными электронными парами. Растворение при этом происходит за счет образования этими группами водородных связей с молекулами воды (образование гидратов). Чем менее гидратировано соединение и чем более гидрофобна его молекула, тем менее оно растворимо. Если при взаимодействии органического аналитического реагента, содержащего гидрофильные группы, с неорганическими ионами происходит блокирование этих групп, то продукт реакции является малорастворимым соединением. Например, при взаимодействии диметилглиоксима с ионами никеля образуется малорастворимый в воде диметилглиоксимат никеля, в молекуле которого возникают внутримолекулярные водородные связи, что предотвращает гидратацию ОН-групп комплекса (см. ниже).

Различаются две группы органических аналитических реагентов-осадителей: 1) реагенты, образующие с неорганическими ионами малорастворимые комплексные соединения неионного характера (хелатообразующие реагенты); 2) реагенты, образующие малорастворимые продукты, в которых связь между неорганическим ионом и реагентом носит ионный характер. Ниже рассмотрены некоторые представители групп органических аналитических реагентов-осадителей.

Хелатообразующие реагенты (см. разд. 15.3.2). 8-гидроксихинолин образует малорастворимые соединения с катионами многих металлов (Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{IV} , Zr^{IV} и др.). Реакция взаимодействия 8-гидроксихинолина, например, с Al^{3+} протекает с получением соединения, низкая растворимость которого обусловлена блокированием гидратирующихся группировок гидроксихинолина. При этом растворимость гидроксихинолинатов трехвалентных металлов, как правило, значительно меньше растворимости гидроксихинолинатов двухвалентных металлов. Это объясняется еще и тем, что ряд атомов двухвалентных металлов для насыщения

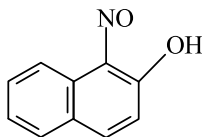
координационной сферы присоединяют две молекулы воды, играющие роль монодентатных лигандов, с образованием соединений $M(\text{Окс})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Окс – 8-гидроксихинолин. Растворимость гидроксихинолинатов металлов зависит от pH раствора, поэтому, регулируя pH при их осаждении, можно достичь селективности определения. Например, Al^{3+} можно осадить при pH 4,2, а Mg^{2+} – при pH 9,5.



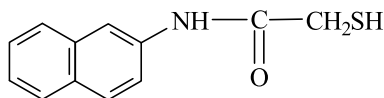
Диметилглиоксим (реактив Чугаева) – один из наиболее селективных органических осадителей. В кислой среде образует малорастворимое соединение только с палладием(II), при pH = 11 реагирует с висмутом(III), в аммиачной среде образует розовый осадок диметилглиоксимата никеля (ионы Fe^{2+} при этом образуют соединение, окрашенное в темно-красный цвет).

Антраниловая (*o*-аминобензойная) кислота образует малорастворимые соединения с некоторыми двухвалентными металлами (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.) состава $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$. Антраниловая кислота не является селективным реагентом. Только хелат меди(II), в отличие от хелатов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , осаждается при более низком pH.

К группе хелатообразующих органических осадителей относят также α -нитрозо- β -нафтол



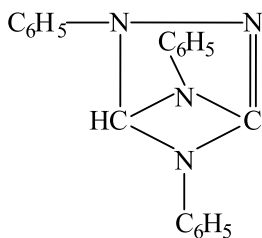
и тионалид



С о л е о б р а з у ю щ и е р е а г е н т ы. Тетрафенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ образует малорастворимые соединения с NH_4^+ и катионами щелочных металлов (K^+ , Rb^+ , Cs^+).

Бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ применяют для осаждения сульфат-ионов в кислой среде в виде соединения $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Определению не мешают катионы многих металлов (меди, цинка, алюминия и др.).

Нитрон (1,4-дифенил-(3,5-энданил)-дигидро-1,2,4-триазол)



в уксуснокислой среде образует малорастворимые осадки с нитрат-, перхлорат- и перренат-ионами. Определению мешают хлораты и нитраты.

11.3. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Внешнесферные комплексные соединения образуются при присоединении к внутрисферному координационно-насыщенному комплексу электронейтральных или заряженных лигандов. Существуют нейтральные внешнесферные комплексы, относительно мало растворимые в воде (растворимость 10^{-5} – 10^{-3} моль/л), которые используют в качестве форм осаждения в гравиметрическом анализе. В воде внешнесферные комплексы тем менее растворимы, чем крупнее составляющие их фрагменты. При этом определяемый элемент может входить в состав внешнесферного комплекса или в виде внутрисферного комплекса или, реже, в виде внешнесферной частицы. Например, внешнесферная координация органических оснований анионными комплексами элементов позволяет проводить гравиметрическое определение ряда металлов: серебра, золота, кадмия, ртути, цинка и др.

Использование реакций внешнесферного комплексообразования в гравиметрии (табл. 11.1), так же, как в случае применения органических осадителей, повышает точность анализа, так как позволяет получать гравиметрические формы с большой молекулярной массой. Кроме того, используя различные комбинации лигандов в сложных внутри- и внешнесферных частицах, можно достигнуть и избирательного осаждения.

Таблица 11.1. Внешнесферные комплексные соединения, используемые в гравиметрии

Объект определения	Координирующий центр	Внешнесферная частица
P	$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$
Pt	$[\text{Pt(thur)}_4]^{2+}$	$[\text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$
Cr	$[(\text{NH}_3)_3\text{CoO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_5^{2-}$
Ge	$[\text{Cd(phen)}_3]^{2+}$	$[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{2-}$
Ag	$[\text{Co(en)}_2(\text{SCN})_2]^+$	$[\text{Ag(SCN)}_2]^-$
Pd	$[\text{Pd(SCN)}_4]^{2+}$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^-$

Пр и м е ч а н и е. en – этилендиамин, thur – тиомочевина, phen – 1,10-фенантролин.

11.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОСАЖДАЕМОЙ ФОРМЫ

В табл. 11.2 приведены условия осаждения кристаллических и аморфных осадков, применяемых в гравиметрическом анализе. Осадки, получаемые в этих условиях, удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к ним (см. разд. 11.1.1).

Таблица 11.2. Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков

Кристаллические осадки	Аморфные осадки
Осаждение ведут из разбавленных горячих растворов анализируемых веществ разбавленными горячими растворами осадителей	Осаждение ведут из концентрированных горячих растворов анализируемых веществ концентрированными растворами осадителей (в присутствии электролитов-коагуляторов для предотвращения коллоидообразования)
Раствор осадителя добавляют медленно, по каплям при перемешивании. Это приводит к образованию крупнокристаллических осадков с неразвитой поверхностью, что уменьшает явление адсорбции; перемешивание также препятствует явлениям окклюзии и механического захвата	Раствор осадителя добавляют порциями при перемешивании, быстро. Эти условия осаждения способствуют получению осадка с развитой мелкокристаллической поверхностью, что увеличивает адсорбцию

Окончание табл. 11.2

Кристаллические осадки	Аморфные осадки
Осадок оставляют на созревание (2–24 ч), после чего фильтруют	<p>После осаждения к раствору с осадком приливают около 100 мл горячей воды, при этом нарушается адсорбционное равновесие, часть адсорбированных ионов переходит в раствор, осадок становится более чистым.</p> <p>Осадок фильтруют сразу после разбавления раствора, так как при стоянии аморфного осадка он загрязняется примесями</p>

11.5. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

Выбор приспособлений для фильтрования зависит от природы осадка и от температуры, при которой осадок переводят в гравиметрическую форму. Однако во всех случаях фильтрованию осадка сопутствует его промывание. Промывание необходимо для удаления ионов, которые не улетучиваются при переводе осадка в гравиметрическую форму.

При промывании аморфных осадков дистиллированной водой происходит их *пептизация*, т. е. переход в коллоидное состояние, но коллоидные частицы проходят через поры фильтра в промывные воды, и отфильтровать осадок не удастся. Поэтому промывная жидкость для аморфных осадков должна содержать электролиты-коагуляторы, препятствующие пептизации, такие как разбавленные растворы летучих кислот (HNO_3), растворы солей аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.). Кроме того, адсорбированные на поверхности осадка и загрязняющие его ионы при промывании осадка указанными промывными жидкостями замещаются ионами, способными улетучиваться при прокаливании.

Промывная жидкость для кристаллических осадков обычно содержит летучие электролиты; осадки веществ с растворимостью 10^{-6} – 10^{-5} моль/л промывают растворами электролитов, содержащих одноименные с осадком ионы. Например, при определении содержания Ca^{2+} -ионов, осадок CaC_2O_4 ($S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) промывают раствором оксалата аммония.

Общий объем промывной жидкости не должен превышать 100 мл. Осадок более полно освобождается от загрязняющих веществ, если его промывать многократно небольшими порциями промывной жидко-

сти, чем при двух- или трехкратном промывании большими порциями, что можно видеть из следующего расчета:

$$c_n = c_0[V_0/(V_0 + V)]^n, \quad (11.6)$$

где c_n – концентрация примесей после n -го промывания; c_0 – начальная концентрация примесей; V_0 – объем промывной жидкости не стекающей через фильтр; V – объем каждой порции промывной жидкости.

При двухкратном промывании осадка порциями по 50 мл (при $V_0 = 1$ мл)

$$c_2 = c_0[1/(1 + 50)]^2 = 3,84 \cdot 10^{-4}c_0.$$

При десятикратном промывании осадка порциями промывной жидкости по 10 мл

$$c_{10} = c_0[1/(1 + 10)]^{10} = 3,86 \cdot 10^{-11}c_0.$$

Осадок сначала промывают в стакане, в котором проводили осаждение, методом декантации (см. разд. 11.9.2), затем переносят на фильтр и промывают небольшими порциями промывной жидкости.

11.6. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

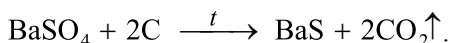
Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) иметь точно определенный постоянный стехиометрический состав;
- 2) не подвергаться воздействию окружающей среды;
- 3) гравиметрическая форма, получаемая путем прокаливания, должна быть устойчива при высоких температурах;
- 4) при выборе гравиметрической формы необходимо, чтобы молекулярная масса ее была возможно большей по сравнению с атомной или молекулярной массой определяемого компонента (т. е. гравиметрический фактор F должен быть небольшим), что обеспечивает низкий предел обнаружения и меньшую ошибку определения.

Гравиметрическая форма может быть получена путем высушивания осадка или, в большинстве случаев, прокаливанием его до постоянной массы. Высушивание осадка проводят, например, при применении органических осадителей, при этом гравиметрическая форма, как правило, совпадает с формой осаждения.

При прокаливании гравиметрическая форма может взаимодействовать с углеродом (зола фильтра) с изменением формулы соединения.

Так, при прокаливании BaSO_4 возможна следующая реакция:



В этом случае необходимо продолжить прокаливании на воздухе для окисления сульфида бария в сульфат кислородом воздуха.

При прокаливании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наряду с Fe_2O_3 частично может образоваться Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), в этом случае по охлаждении образца необходимо добавить несколько капель концентрированной азотной кислоты и снова прокалить.

Температура прокаливания зависит от природы осадка. Для того чтобы выбрать температуру прокаливания, снимают термогравиметрическую кривую. При этом с помощью автоматических термовесов непрерывно фиксируют массу осадка по мере равномерного возрастания температуры в печи. Температура, пригодная для прокаливания, соответствует горизонтальному участку кривой. На рис. 11.3 представлены термогравиграммы BaSO_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и CaC_2O_4 . Как видно из приведенных данных, прокаливании BaSO_4 необходимо проводить при 600°C ; полная дегидратация гидроксида алюминия наблюдается при температуре выше 1000°C ; гравиметрическая форма, используемая для оксалата кальция, зависит от условий прокаливания: при температуре порядка 226°C – это безводный оксалат кальция, при 450°C – CaCO_3 и т. д.

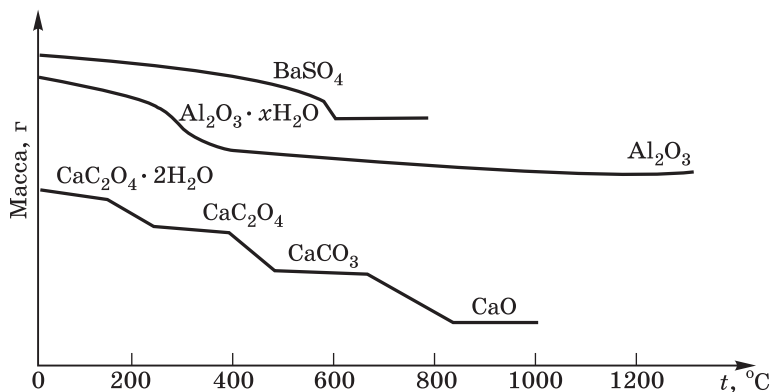


Рис. 11.3. Термогравиметрические кривые

Различный ход термогравиграмм дает возможность определять содержание компонентов смеси при их совместном осаждении. Так, в случае осаждения Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде оксалатов и прокаливании полученного осадка при 500°C определяют массу осадка, состоящего из CaCO_3 и MgO . После прокаливания этой же смеси при 900°C и взве-

шивании получают массу $\text{MgO} + \text{CaO}$ (рис. 11.4). Путем расчетов можно определить содержание в смеси обоих компонентов.

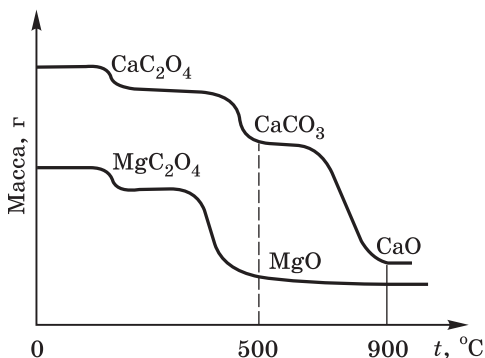
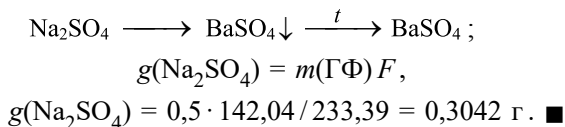


Рис. 11.4. Термогравиметрические кривые для раздельного определения кальция и магния

11.7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

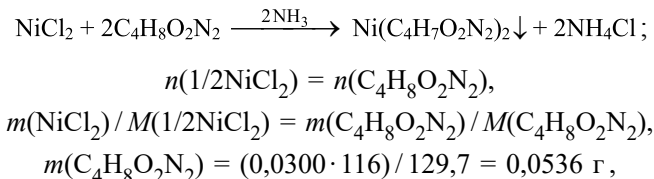
Расчет навески анализируемого вещества для проведения анализа в случае получения кристаллических осадков проводят, принимая, что рекомендуемая масса гравиметрической формы составляет 0,5 г. Рекомендуемая масса гравиметрической формы для аморфных осадков — 0,1 г.

Пример 11.4. Какую навеску Na_2SO_4 необходимо взять для определения SO_4^{2-} -ионов осаждением в виде BaSO_4 ?



Объем раствора осадителя рассчитывают, исходя из уравнения соответствующей реакции (см. разд. 12.5 и 12.6.1). Для проведения осаждения количество осадителя должно превышать теоретически рассчитанное значение в 1,5 раза.

Пример 11.5. Рассчитать объем 1%-го раствора осадителя ($\rho = 1 \text{ г/мл}$), необходимого для осаждения Ni^{2+} -ионов из раствора, содержащего 0,0300 г NiCl_2 , в виде диметилглиоксимата никеля.



где $n(1/2\text{NiCl}_2)$ – число молей эквивалента NiCl_2 ;

$n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)$ – число молей эквивалента диметилглиоксима;

$M(1/2\text{NiCl}_2)$ – молярная масса эквивалента NiCl_2 ;

$M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)$ – молярная масса эквивалента диметилглиоксима.

$$V_{\text{р-р осадителя}} = 0,0536 \cdot 100 \cdot 1/1 = 5,36 \text{ мл};$$

$$V_{\text{р-р осадителя, практ.}} = 5,36 \cdot 1,5 = 8 \text{ мл. } \blacksquare$$

Содержание определяемого вещества вычисляют в граммах или в процентах.

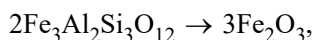
Массу определяемого вещества m рассчитывают по формуле

$$m = m(\text{ГФ}) F,$$

где $m(\text{ГФ})$ – масса гравиметрической формы, г; F – гравиметрический фактор (см. разд. 11.2).

Пример 11.6. Сколько граммов железа содержится в образце $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, если при определении гравиметрическим методом масса гравиметрической формы Fe_2O_3 равна 0,1000 г?

► Схему определения можно кратко записать следующим образом:



$$F = 6A_r(\text{Fe}) / 3M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 55,80 / (3 \cdot 159,69) = 0,6988,$$

$$m(\text{Fe}) = 0,1000 \cdot 0,6988 = 0,0699 \text{ г. } \blacksquare$$

11.8. ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Методы осаждения часто применяют как методы разделения. Гравиметрический анализ по методу осаждения применяют при анализе эталонов для калибровки и контроля физико-химических методов анализа, при определении состава синтезированных соединений и др.

В табл. 11.3 приведены осаждаемые и гравиметрические формы, применяемые при определении ряда неорганических соединений, а в табл. 11.4 – некоторые гравиметрические методы определения функциональных групп.

Существует также ряд специфических гравиметрических методов определения органических соединений. Например, при определении содержания фенолфталеина его осаждают из щелочного раствора в виде тетраиодида, высушивают и взвешивают.

При достаточно большой разнице в произведениях растворимости двух осадков ($K_{s_1} : K_{s_2} \geq 10^4$) возможно их последовательное осаждение

и разделение. При этом первым начнет осаждаться тот ион, для которого быстрее достигается произведение растворимости. Однако последовательное осаждение не всегда обеспечивает полноту осаждения разделяемых компонентов.

Таблица 11.3. Условия гравиметрического определения неорганических ионов

Элемент, ион	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма	Мешающие определению элементы и ионы
K	KClO ₄ KB(C ₆ H ₅) ₄	KClO ₄ KB(C ₆ H ₅) ₄	NH ₄ ⁺ , Rb, Cs — " —
Mg	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	все металлы, кроме Na, K
Ca	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ или CaO	все металлы, кроме Mg, Na, K
Ba	BaCrO ₄	BaCrO ₄	Pb
Ni	Ni(ДМГ) ₂	Ni(ДМГ) ₂	Bi
Ag	AgCl	AgCl	Hg ^I
Al	Al(OH) ₃ Al(Окс) ₃	Al ₂ O ₃ Al(Окс) ₃	Fe, Cr, Ti и др. большинство металлов
Si	SiO ₂ · xH ₂ O	SiO ₂	Sn
Pb	PbSO ₄	PbSO ₄	Ca, Sr, Ba
Sn	SnO ₂ · xH ₂ O	SnO ₂	Si
PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	MoO ₄ ²⁻
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻

П р и м е ч а н и е. ДМГ – диметилглиоксим; Окс – 8-гидроксихиолин.

Таблица 11.4. Условия гравиметрического определения функциональных групп

Функциональная группа	Сущность метода	Гравиметрическая форма
Метокси- и этокси-группы	взвешивание AgI, образующегося после отгонки и разложения CH ₃ I или C ₂ H ₅ I	AgI
Ароматическая нитрогруппа	определение потери Sn	Sn
Фосфатная	взвешивание соли бария	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ROPO}_2\text{Ba} \end{array}$
Сульфогруппа	взвешивание BaSO ₄ после восстановления HNO ₂	BaSO ₄
Сульфиновая	взвешивание Fe ₂ O ₃ после прокаливания сульфината Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃

Гравиметрические методы менее избирательны, чем другие методы анализа. Избирательность, как было отмечено выше, может быть повышена при использовании органических аналитических реагентов-осадителей, реакций внешнесферного комплексообразования, приемов маскирования, регулирования рН среды и других приемов.

11.9. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

11.9.1. Оборудование

С т а к а н ы. В гравиметрическом методе анализа применяют химические стаканы различной вместимости. Для осаждения кристаллических осадков обычно применяют стаканы с носиком вместимостью 200–250 мл, для осаждения аморфных осадков – стаканы вместимостью 100–150 мл. При одинаковой вместимости стаканы могут быть различной высоты, но лучше применять более низкие стаканы, так как их дно легче очищать от осадка.

В о р о н к и, применяемые для фильтрования, могут быть различного диаметра, в зависимости от количества отделяемого осадка: они должны иметь наклон стенок 60° и удлиненный кососрезанный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней, благодаря чему увеличивается скорость фильтрования и промывания осадка. Применяют также воронки с ребристой внутренней поверхностью и с шарообразным расширением в месте перехода воронки в трубку, что дает возможность увеличить скорость фильтрования почти в 3 раза.

Т и г л и. Фарфоровые тигли применяют для высокотемпературного прокаливания осадков. Фарфоровые тигли можно нагревать до температуры не выше 1200°C . При работе с несколькими тиглями их надо пронумеровать специальной огнестойкой краской или концентрированными растворами хлорида железа, после нанесения надписи тигли прокаливают. Кроме фарфоровых тиглей в гравиметрическом анализе для высокотемпературного сплавления и прокаливания применяют металлические (платиновые, золотые, серебряные, никелевые, стальные), кварцевые и другие тигли. До окончания всех операций (взвешивание, прокаливание) тигли нельзя брать руками, а только при помощи металлических тигельных щипцов.

Фарфоровые треугольники для прокаливания тиглей на газовых горелках состоят из железной проволоки, продетой сквозь фарфоровые трубки; тигель, вставленный в треугольник, должен выдаваться наружу не более чем на $\frac{1}{3}$ высоты.

Стеклянные фильтрующие тигли представляют собой стеклянные формы с вплавленными фильтрующими пластинками из прессованного пористого стекла (рис. 11.5). Их применяют для фильтрования с последующим высушиванием в сушильном шкафу (доведение массы тигля с осадком до постоянной) осадков, которые разлагаются при высоких температурах (AgCl ; осадков, получаемых действием органических осадителей на катионы металлов, — диметилглиоксимата никеля, гидроксихинолината алюминия и др.).

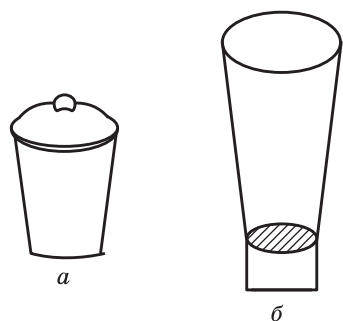


Рис. 11.5. Фарфоровый (а) и стеклянный (б) тигли

При работе с этими тиглями не рекомендуется проводить высушивание при температуре выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выпускают несколько сортов стеклянных фильтрующих тиглей с различным размером пор, различаемых по номерам, при этом с увеличением номера фильтра пористость уменьшается. Фильтрующие тигли, изготовленные из плавленного кварца, можно применять при высоких температурах. При температурах $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют фильтрующие тигли из неглазурованного фарфора. Тигель Гуча является разновидностью фильтрующих тиглей, он представляет собой фарфоровый тигель с сетчатым дном, на которое помещены фильтрующая подушечка из асбеста или кружочки из прессованного толченого стекла. Тигли Гуча можно нагревать до температуры не выше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, они непригодны для фильтрования студенистых осадков. Фильтрование через фильтрующие тигли проводят на установках с использованием отсоса (рис. 11.6). Применение фильтрующих тиглей дает возможность снизить продолжительность гравиметрического анализа, повысить его точность и увеличить ассортимент компонентов, определяемых гравиметрическим методом.

Э к с и к а т о р ы применяют для охлаждения тиглей (пустых или с прокаливаемым осадком) при доведении их массы до постоянного значения, а также для хранения прокаленных тиглей и высушива-

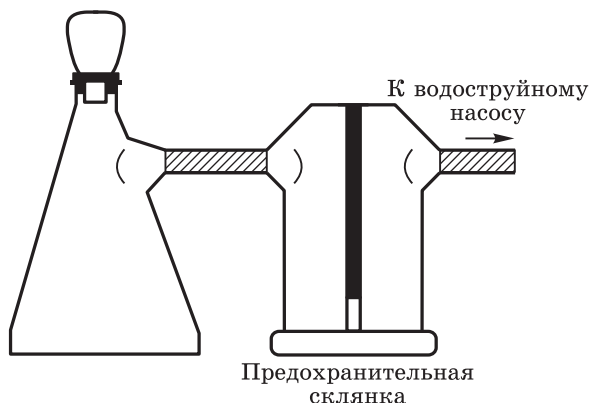


Рис. 11.6. Фильтрация осадка на стеклянном фильтрующем тигле

ния. В качестве осушителя в эксикаторах чаще всего применяют безводный хлорид кальция, реже – концентрированную H_2SO_4 , P_2O_5 и др. При работе с эксикатором необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) следить, чтобы притертые части всегда были смазаны;
- 2) перенося эксикатор, обязательно следует придерживать его крышку;
- 3) поместив горячий тигель в эксикатор, крышку эксикатора оставляют приоткрытой в течение 3–5 мин, пока воздух внутри эксикатора не прогреется;
- 4) нельзя оставлять эксикатор открытым;
- 5) открывая и закрывая эксикатор, крышку следует сдвигать в сторону, а не поднимать.

Кроме перечисленной посуды применяют также стеклянные палочки обычные и с резиновыми насадками (для снятия осадка со стенок и дна стаканов), часовые стекла для накрывания стаканов с осадками, промывалки, мерные цилиндры и др.

Стеклянную посуду, применяемую в гравиметрическом анализе, моют моющими жидкостями, водопроводной и затем дистиллированной водой. Если внутренние стенки стаканов неравномерно смачиваются водой (вода не стекает непрерывной пленкой), необходимо пропарить стаканы водяным паром. Фильтрующие тигли промывают подходящим растворителем и водой из промывалки, отсасывая промывную жидкость с помощью водоструйного насоса. Фарфоровые тигли очищают механическим путем от загрязнений и протирают фильтровальной бумагой. При значительных загрязнениях тигли промывают раствором HCl (1:1) и ополаскивают дистиллированной водой.

11.9.2. Техника проведения гравиметрического анализа

Схема гравиметрического анализа по методу осаждения предусматривает последовательное выполнение следующих основных операций:

- 1) отбор пробы и подготовка ее к анализу;
- 2) взятие навески;
- 3) переводение навески вещества в раствор;
- 4) получение осаждаемой формы;
- 5) фильтрование;
- 6) промывание осадка;
- 7) высушивание осадка;
- 8) получение гравиметрической формы.

Операции 1–3, необходимые при анализе веществ другими методами химического анализа, описаны выше (см. разд. 4.1 и 4.2).

Получение осаждаемой формы. Цель этой операции – максимально полно перевести определяемый компонент из раствора в осадок (осаждаемую форму). Осаждаемая форма (осадок) должна быть возможно чистой, примеси должны легко удаляться в процессе последующих операций (фильтрования, промывания, высушивания, переведения в гравиметрическую форму). Условия осаждения должны способствовать выполнению этого основного требования, предъявляемого к осаждаемой форме; осаждение кристаллических и аморфных осадков проводят при различных условиях, осадитель берут с избытком в количестве 50–100% от рассчитанного значения (расчет – см. разд. 11.7).

Растворы осадителей готовят из навесок, взятых на технических весах, в химических стаканах.

После добавления всего объема осадителя (по каплям – в случае осаждения кристаллических осадков, порциями – в случае аморфных) осадку дают отстояться в условиях, предусмотренных методикой, и проверяют полноту осаждения. Для этого к раствору, находящемуся над осадком, капельной пипеткой добавляют каплю осадителя. Если в месте добавления капли раствор мутнеет, значит, осаждение было неполным и необходимо добавить новую порцию осадителя. При отсутствии помутнения полнота осаждения достигнута. Стакан с осадком накрывают часовым стеклом, не вынимая стеклянной палочки. Кристаллические осадки оставляют на 2–24 ч для созревания при комнатной температуре или нагревают на водяной бане, после чего фильтруют. Аморфные осадки фильтруют сразу после осаждения.

Отделение осаждаемой формы. Основная цель этой операции – количественное отделение осадка от раствора и его очистка от адсорбированных загрязнений. Осадок отделяют от раствора путем филь-

трования через бумажный беззольный фильтр или фильтрующий тигель. Бумажные беззольные фильтры изготавливают из фильтровальной бумаги, обработанной, например, HCl , HF , и применяют в том случае, если продукты горения бумаги и уголь не будут оказывать влияния на состав осадка. Масса золы беззольных фильтров составляет менее 0,1 мг, т. е. при взвешивании на обычных аналитических весах такая масса золы не скажется на результатах взвешивания.

Беззольные фильтры выпускают с различным размером пор. По плотности (пористости) фильтры маркируют цветной бумажной лентой, которой оклеивают упаковку фильтров: синяя лента – для мелкозернистых осадков типа BaSO_4 ; белая лента – для среднезернистых типа CaC_2O_4 ; красная лента – для крупнозернистых и аморфных осадков типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. На этикетках указана зольность фильтров, обычно 0,00005 г.

Размер фильтра выбирают в зависимости от количества полученного осадка, осадком должна быть заполнена $\frac{1}{3}$ фильтра. Размер воронки подбирают так, чтобы расстояние между краем фильтра и краем воронки было не меньше 7 мм и не более 15 мм. Фильтр складывают пополам, приглаживают и затем складывают еще раз примерно пополам. Затем разворачивают фильтр так, чтобы получился конус (отгибая одну створку образовавшегося уголка), и вкладывают его в стеклянную воронку так, чтобы он соответствовал по форме конусу воронки. Смачивают фильтр водой из промывалки и расправляют его, чтобы он плотно прилегал к воронке, не имел складок.

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива над стаканом так, чтобы оттянутый конец воронки касался внутренней стенки стакана, что ускоряет фильтрование (рис. 11.7). Раствор, находящийся над осадком, переносят на фильтр способом декантации. Для этого на фильтр осторожно по стеклянной палочке, приставленной к носику стакана, сливают раствор, находящийся над осадком, стараясь не взмучивать осадок. Стеклянную палочку держат вертикально в левой руке, нижний конец ее должен касаться внутренней поверхности фильтра. Фильтр в воронке может быть заполнен жидкостью только так, чтобы ее уровень находился на 0,5 см ниже края фильтра. Стеклянную палочку после каждого приливания жидкости опускают в стакан.

После сливания большей части раствора осадок промывают, также используя способ декантации. Для этого к осадку в стакане приливают небольшими порциями промывную жидкость. Состав промывных жидкостей приведен в конкретных методиках анализа и зависит от структуры осадков. Например, при промывании аморфных осадков в состав промывных жидкостей входят электролиты-коагуляторы, предотвращающие пептизацию осадка. Промывную жидкость перемешивают.

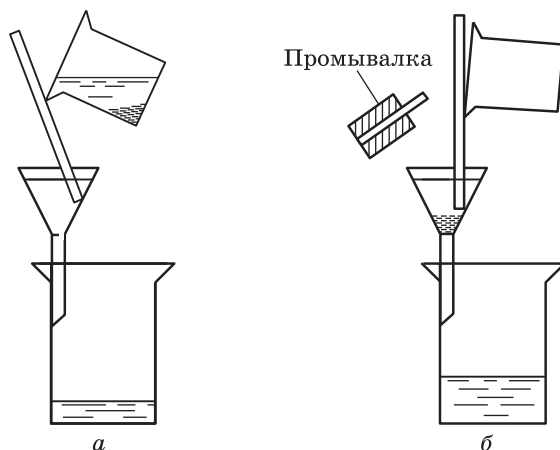


Рис. 11.7. Декантация и перенос осадка на бумажный фильтр: *а* – декантация раствора; *б* – вымывание оставшегося осадка с помощью промывалки

вают с осадком в стакане, давая каждый раз отстояться осадку, и сливают жидкость с осадка на фильтр, как указано выше. Эту операцию повторяют 2–3 раза. Промывание декантацией значительно эффективнее, чем промывание на фильтре. Затем осадок количественно переносят на фильтр, для чего к нему приливают небольшими порциями промывную жидкость, взмучивают осадок стеклянной палочкой и сливают суспензию на фильтр.

Оставшийся в стакане осадок смывают из промывалки струей промывной жидкости на фильтр, тщательно удаляют частицы осадка со дна и стенок стакана, стирая их стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью, сливая ее на фильтр. Частицы осадка со дна и стенок стакана можно также снять небольшим кусочком влажного беззольного фильтра с помощью стеклянной палочки, присоединяя этот кусочек к осадку на фильтре.

Промывание осадка на фильтре проводят небольшими порциями промывной жидкости из промывалки, смывая струей жидкости осадок со стенок фильтра в его нижнюю часть. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 100 мл. При добавлении промывной жидкости небольшими порциями к осадку достигается более полное удаление адсорбированных примесей с поверхности осадка.

Для проверки полноты промывания осадка несколько капель фильтра отбирают на часовое стекло и проводят качественную реакцию на ионы, от которых осадок отмывается. Промывание заканчивают при отрицательном результате пробы.

Приемы фильтрования с применением фильтрующих тиглей аналогичны описанным для бумажных фильтров. Фильтрующий тигель вставляют в колбу Бунзена с помощью резинового кольца. Тубус колбы соединяют с резиновым шлангом водоструйного насоса, включают водопроводную воду, создавая тем самым вакуум в установке. При фильтровании необходимо постепенно увеличивать вакуум во избежание проскока осадка через фильтр. По окончании фильтрования снимают шланг с патрубка колбы, закрывают водопроводный кран и вынимают фильтрующий тигель.

Получение гравиметрической формы. Тигель прокаливают 15–20 мин в муфельной печи или в пламени газовой горелки в тех же условиях, в которых будут прокаливать осадок, затем при помощи тигельных щипцов переносят в эксикатор, оставляют в весовой комнате для охлаждения до комнатной температуры, после чего взвешивают на аналитических весах. Повторяют прокаливание тигля в тех же условиях в течение 5 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают на тех же аналитических весах и т. д. Массу тигля считают постоянной, когда изменение массы после двух последних прокаливаний будет не больше 0,0002 г. В лабораторном журнале делают запись по форме:

Масса тиглей на аналитических весах (г):

	1-й тигель	2-й тигель
после 1-го прокаливания	20,1286
после 2-го прокаливания	20,1280
после 3-го прокаливания	20,1278

Стеклянные фильтрующие тигли доводят до постоянной массы, высушивая их в сушильном шкафу при температуре высушивания осадка. Техника доведения их массы до постоянной аналогична работе с фарфоровыми тиглями.

Влажный фильтр с осадком подсушивают перед помещением в тигель. Для этого воронку с фильтром накрывают листом бумаги, проколотым в нескольких местах, и помещают в сушильный шкаф при температуре 100 °С. Необходимо следить за тем, чтобы не пересушить фильтр (ломкость бумаги). Подсушенный фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, складывают, как показано на рис. 11.8, и переносят в тигель, масса которого доведена до постоянной.

Тигель устанавливают слегка наклонно в фарфоровый треугольник и небольшим пламенем газовой горелки озоляют фильтр так, чтобы он не загорелся.



Рис. 11.8. Свертывание фильтра с осадком

По окончании озоления осадок в тигле прокаливают в муфельной печи или на газовой горелке при указанной в методике анализа температуре до получения постоянной массы тигля с гравиметрической формой.

При работе со стеклянными фильтрующими тиглями осадок в тигле высушивают до получения постоянной массы в сушильном шкафу при температуре, указанной в методике анализа.

Результаты прокаливания записывают в лабораторный журнал.

Масса тиглей с осадком на аналитических весах после прокаливания (г):

	1-й тигель	2-й тигель
после 1-го прокаливания	20,6380
после 2-го прокаливания	20,6371
после 3-го прокаливания	20,6370
Масса осадка		Масса осадка
– 20,6370	
<u>20,1278</u>	
$m_1 = 0,5092 \text{ г}$		$m_2 = \dots \text{ г}$

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение сульфатов

Метод основан на осаждении сульфат-ионов в виде кристаллического белого осадка BaSO₄ и получении гравиметрической формы (BaSO₄) прокаливанием:



Данным методом определяют сульфатную серу, а также свободную, пиритную и сульфидную, предварительно окислив их до сульфатной.

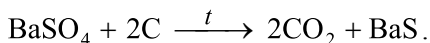
Приборы и реактивы. Муфельная печь, аналитические весы, водяная баня, эксикатор, стеклянные палочки, стеклянные воронки, фарфоровые тигли, мерный цилиндр вместимостью 100 мл, щипцы тигельные, химические стаканы вместимостью 200–250 и 100 мл, фильтры беззольные (синяя лента); 3М-ный раствор хлорида бария, 6М-ный раствор хлористоводородной кислоты.

Выполнение работы. Рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску сульфата (или аликвотную часть анализируемого раствора) переносят в химический стакан вместимостью 200–250 мл и приливают 100 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 2 мл 6М-го раствора HCl и нагревают почти до кипения на газовой горелке. В химический стакан вместимостью 100 мл помещают 50 мл дистиллированной воды и 6 мл 3М-го раствора BaCl_2 , нагревают почти до кипения на газовой горелке. Затем осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой приливают нагретый раствор BaCl_2 к горячему раствору сульфата, при этом палочка не должна касаться стенок стакана. Стакан с образовавшимся осадком ставят на кипящую водяную баню. Как только осадок осядет и жидкость над ним просветлеет, проводят проверку полноты осаждения BaSO_4 . Для этого к раствору над осадком приливают 2–3 капли горячего раствора BaCl_2 , осторожно, не взмучивая осадка. Если при этом не наблюдается помутнения раствора, полнота осаждения достигнута, в противном случае приливают еще 1 мл горячего раствора BaCl_2 , дают осадку осесть и снова проверяют полноту осаждения.

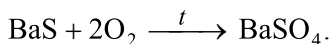
Затем стакан ставят на кипящую водяную баню на 2–3 ч для созревания осадка (или оставляют в рабочем шкафу до следующего занятия), после чего осадок фильтруют и промывают (см. разд. 11.9.2). Для фильтрования применяют бумажный беззольный фильтр «синяя лента». Промывная жидкость – дистиллированная вода, подкисленная 6М-ным раствором HCl (8–10 капель на 100 мл воды). Подсушивание, озоление фильтра и прокаливание осадка (600–800 °С) проводят по методике, изложенной в разд. 11.9.2.

При переведении осадка в гравиметрическую форму могут протекать побочные реакции.

При озолении фильтра:

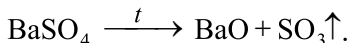


Обратный переход сульфида бария в сульфат происходит при длительном нагревании осадка на воздухе:

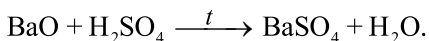
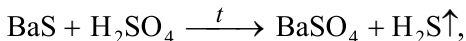


Возможно также последующее превращение BaS в BaCO₃ под действием CO₂ и влаги воздуха.

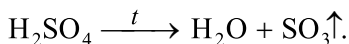
При слишком высокой температуре прокаливания ($t > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$):



Для перевода BaS и BaO в BaSO₄ прокаленный осадок иногда обрабатывают 2–3 каплями концентрированной серной кислоты:



Затем осадок осторожно нагревают под тягой для полного удаления летучих продуктов реакций:



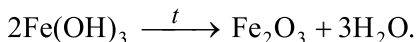
Полноту удаления H₂S и SO₃ проверяют по окрашиванию влажной индикаторной бумаги: нагревание проводят до тех пор, пока универсальная индикаторная бумага не перестанет окрашиваться в красный цвет.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Осаждению сульфат-ионов в виде BaSO₄ мешают анионы SiO₃²⁻, SnO₃²⁻, WO₄²⁻ и другие, образующие осадки соответствующих кислот при подкислении раствора. Осаждению мешают также ионы Fe³⁺, Al³⁺, Cl⁻, MnO₄⁻ и другие, соосаждаемые с BaSO₄. Мешающие ионы должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Работа 2. Определение железа(III)

Метод основан на осаждении железа(III) в виде аморфного коричневого осадка Fe(OH)₃ и получении гравиметрической формы (Fe₂O₃) прокаливанием:



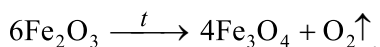
Приборы и реактивы. Приборы те же, что и в работе 1, фильтры беззольные (красная лента); 10%-й водный раствор аммиака, 2%-й раствор нитрата аммония, концентрированная азотная кислота.

Выполнение работы. Рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску образца, содержащего Fe³⁺ (или аликвотную часть анализируемого раствора), переносят в стакан вместимостью 100 мл, подкисляют 2–3 каплями концентрированной HNO₃ для окисления

Fe^{2+} -ионов, возможно содержащихся в растворе, и для предотвращения гидролиза Fe^{3+} и нагревают на кипящей водяной бане до 70–80 °С. К горячему раствору при постоянном перемешивании приливают 10%-й водный раствор аммиака до появления устойчивого запаха аммиака, после чего к раствору с осадком приливают 100 мл горячей дистиллированной воды и ставят на кипящую водяную баню. После осаждения осадка, его фильтруют через бумажный беззольный фильтр «красная лента».

Осадок на фильтре промывают горячим 2%-м раствором нитрата аммония. Промывание заканчивают, когда проба на полноту промывания дает отрицательную реакцию (например, при анализе хлорида железа(III) проба должна дать отрицательный результат на содержание Cl^- -ионов при добавлении к капле фильтрата капли HNO_3 и капли AgNO_3). Промытый и подсушенный осадок озоляют и прокаливают в тигле при 1000–1200 °С (см. разд. 11.9.2).

При длительном прокаливании возможно протекание следующих побочных реакций:



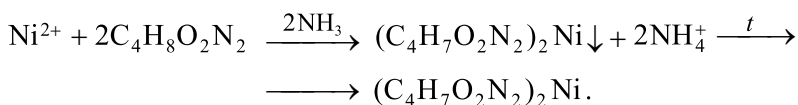
Для перевода Fe_3O_4 в Fe_2O_3 к охлажденной гравиметрической форме прибавляют 1–2 капли концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают на пламени газовой горелки. При этом происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Осаждению Fe^{3+} мешают катионы, осаждаемые водным раствором аммиака в виде гидроксидов (Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.), а также анионы, которые в аммиачной среде образуют осадки с катионами, присутствующими в анализируемом растворе (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.). Осаждению мешают также катионы, соосаждаемые $\text{Fe}(\text{OH})_3$, и ионы, образующие комплексные соединения с Fe^{3+} (F^- , PO_4^{3-} и др.). Все эти мешающие ионы перед проведением анализа должны быть удалены.

Работа 3. Определение никеля(II)

Диметилглиоксим с ионами никеля(II) образует в аммиачной среде малорастворимый осадок диметилглиоксимата никеля ярко-розового цвета (см. разд. 3.1):



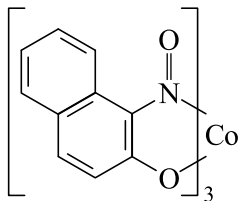
Приборы и реактивы. Термостат. Аналитические весы. Эксикатор, фильтрующий стеклянный тигель (№ 3–20, 40 пор), колба Бунзена, водоструйный насос, стакан вместимостью 200 мл; диметилглиоксим, 1%-й водный раствор динатриевой соли, 2М-ный раствор хлористоводородной кислоты, 2М-ный раствор аммиака.

Выполнение работы. Раствор, содержащий не более 30 мг никеля, разбавляют водой до 100 мл, подкисляют 2М-ным раствором HCl до слабокислой реакции, нагревают до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавляют раствор реагента в небольшом избытке. Необходимо добавить 5 мл реактива приблизительно на каждые 10 мг никеля, однако это соотношение должно быть увеличено, если в растворе присутствуют Co^{2+} и Fe^{2+} , образующие в этих условиях растворимые устойчивые хелаты. Затем добавляют 2М-ный раствор аммиака до появления запаха, что соответствует слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 8$), и продолжают нагревать на водяной бане не более 1 ч. Не следует проводить длительного нагревания при доступе воздуха, так как в этих условиях может образоваться растворимый хелат никеля. После проверки полноты осаждения осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают теплой водой до исчезновения ионов Cl^- в промывных водах. Стеклянный тигель с осадком сушат в термостате при $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Работа 4. Определение кобальта(II)

Определение основано на осаждении Co^{3+} уксуснокислым раствором α -нитрозо- β -нафтола. Предварительно Co^{2+} окисляют до Co^{3+} . Состав полученного осадка соответствует формуле $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



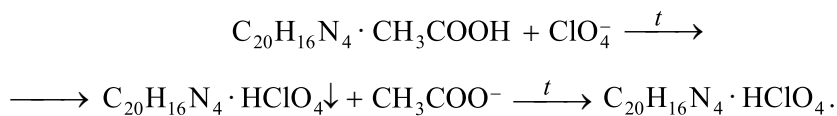
Приборы и реактивы. Приборы те же, что и в работе 3; раствор α -нитрозо- β -нафтола (растворяют 8 г α -нитрозо- β -нафтола в 300 мл концентрированной CH_3COOH и разбавляют до 500 мл дистиллированной водой; раствор готовят непосредственно перед употреблением), 20%-й раствор уксусной кислоты, 30%-й раствор пероксида водорода, 2М-ный раствор гидроксида натрия.

Выполнение работы. К анализируемому раствору, содержащему не более 5 мг Co^{2+} , добавляют 20 капель 30%-го H_2O_2 , 2М-ный раствор NaOH при перемешивании до начала образования черного осадка гидроксида Co^{3+} , затем приливают 20 мл концентрированной CH_3COOH и, если осадок не растворился, раствор нагревают до его растворения. Разбавляют раствор до 100 мл горячей дистиллированной водой, приливают при перемешивании 20 мл раствора α -нитрозо- β -нафтола, доводят до кипения и продолжают нагревать на водяной бане 20–30 мин, при этом выпадает осадок красно-бурого цвета. Затем осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (№ 3–20, 40 пор), промывают небольшими порциями горячего 20%-го раствора CH_3COOH и водой. Тигель с осадком сушат при 130 °С в термостате до постоянной массы и взвешивают в виде $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Работа 5. Определение перхлоратов

Нитрон с перхлорат-ионами в уксуснокислой среде образует малорастворимый осадок перхлората нитрона серовато-белого цвета:



Приборы и реактивы. Приборы те же, что и в работе 3; 0,1М-ный раствор нитрона в 5%-й уксусной кислоте, концентрированная уксусная кислота.

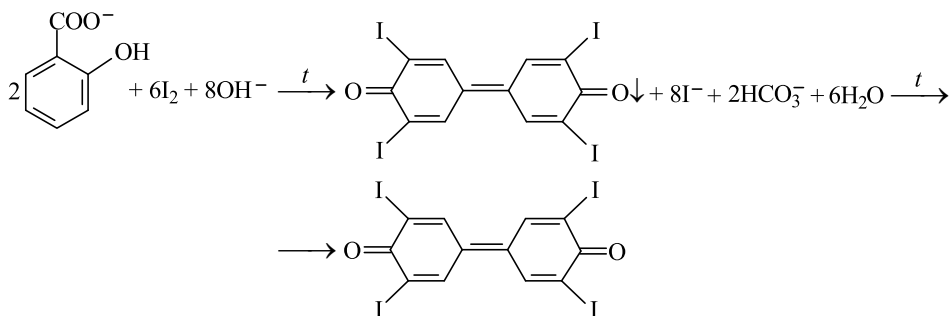
Выполнение работы. Раствор, содержащий не более 100 мг перхлората, разбавляют водой до 50 мл, приливают 1 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 70 °С и добавляют при перемешивании раствор нитрона в небольшом избытке. Необходимо добавить 1,5 мл раствора нитрона на каждые 10 мг перхлората. Раствор охлаждают (охлаждение способствует полному выпадению осадка). Через 1 ч проверяют полноту осаждения. Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают 2–3 раза 5%-й уксусной кислотой и 2 раза холодной дистиллированной водой. Тигель с осадком сушат при 100 °С в термостате до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Нитраты можно определять аналогично.

Работа 6. Определение салициловой кислоты

Салициловая кислота в щелочной среде с иодом образует желтый осадок тетраиодфениленхинона:



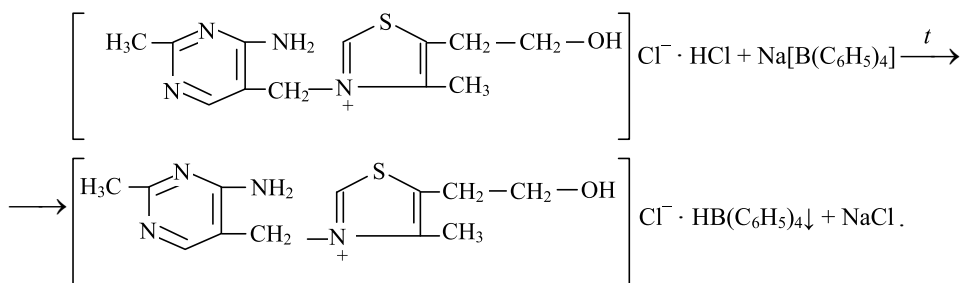
Приборы и реактивы. Приборы те же, что и в работе 3; 0,025М-ный раствор иода, 1М-ный раствор карбоната натрия.

Выполнение работы. Анализируемый образец, содержащий не более 30 мг салициловой кислоты, растворяют в 1М-ном растворе карбоната натрия, разбавляют водой до 50 мл и приливают при перемешивании раствор иода в небольшом избытке. Необходимо добавить 10–12 мл 0,025М-го раствора иода на каждые 10 мг салициловой кислоты. Через 2 ч проверяют полноту осаждения. Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают 3 раза холодной дистиллированной водой. Тигель с осадком сушат при 80 °С в термостате до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

Работа 7. Определение витамина В₁

Тетрафенилборат натрия с витамином В₁ (тиамин хлорид) образует малорастворимый осадок:



гравиметрическая форма

Приборы и реактивы. Приборы те же, что и в работе 3; 0,01М-ный водный раствор тетрафенилбората натрия, 1М-ный раствор уксусной кислоты.

Выполнение работы. К 1 мл 0,05М-го раствора витамина В₁ приливают 10 мл 0,01М-го водного раствора тетрафенилбората натрия и нагревают на водяной бане около 10 мин. Осаждение проводят при рН = 4,0 – 5,0. Образовавшийся осадок отфильтровывают при разрежении на предварительно высушенном до постоянной массы фильтрующем тигле (№ 3–20, 40 пор) и промывают на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды. Фильтрующий тигель с осадком высушивают до постоянной массы при температуре до 100 °С, охлаждают в эксикаторе над пятиокисью фосфора и взвешивают.

Гравиметрический фактор для тиаминхлорида – 0,544; для тиаминбромиды – 0,654.

Расчет результатов анализа приведен в разд. 11.7.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие требования предъявляются к осаждаемой и гравиметрической формам?
2. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
3. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
4. Как влияют на растворимость осадка присутствие одноименных с осадком ионов, рН среды, ионная сила раствора, конкурирующие реакции комплексообразования?
5. Какими причинами обусловлено загрязнение кристаллических и аморфных осадков?
6. Обоснуйте условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.
7. Какими преимуществами обладают органические осадители перед неорганическими? Какие органические осадители Вы знаете?
8. Предложите и обоснуйте состав промывной жидкости для промывания осадков: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$, AgCl .
9. Какие фильтры применяют в гравиметрии для отделения осаждаемой формы?
10. Какой объем 3%-го раствора 8-гидроксихинолина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) следует взять для осаждения алюминия из раствора, содержащего 0,1500 г сульфата алюминия ($\rho = 1 \text{ г/мл}$)?
11. Какой объем 4%-го раствора тетрафенилбората натрия ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ следует взять для осаждения калия из раствора содержащего 0,1011 г нитрата калия ($\rho = 1 \text{ г/мл}$)?

12. Какую массу бензидина $C_{12}H_{12}N_2$ следует взять для осаждения сульфат-ионов в слабокислой среде в виде $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ из раствора, содержащего 0,1920 г сульфата натрия?
13. Какую навеску технического карбоната кальция, содержащего 80% $CaCO_3$, следует взять для гравиметрического анализа, если осаждаемая форма – CaC_2O_4 (осадок кристаллический), гравиметрическая форма – CaO ?
14. Рассчитайте значение гравиметрических факторов в следующих определениях:
- | | |
|---|---|
| а) $Al \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3$; | б) $C_2H_6S_2 \rightarrow BaSO_4$; |
| в) $CoCl_2 \rightarrow Co_2P_2O_7$; | г) $Fe_3Al_2Si_3O_{12} \rightarrow Al_2O_3$; |
| д) $Fe_3Al_2Si_3O_{12} \rightarrow SiO_2$; | е) $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg_3(AsO_4)_2$; |
| ж) $CoCl_2 \rightarrow Co_3O_4$; | з) $H_3PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$. |
15. Вычислите процентное содержание железа в сплаве, если масса гравиметрической формы Fe_2O_3 составляет 0,8000 г, а навеска сплава, взятая для гравиметрического анализа, – 0,6000 г.
16. Вычислите процентное содержание кремния в чугуне, если из навески чугунных стружек, равной 1,4255 г, в результате гравиметрического анализа получена гравиметрическая форма SiO_2 массой 0,0420 г.
17. Определите процентное содержание калия в навеске гербицида, равной 0,8100 г, если масса гравиметрической формы $KB(C_6H_5)_4$ равна 3,4780 г.
18. Какую навеску органического вещества, содержащего 6% фосфора, следует взять для анализа, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $Mg_2P_2O_7$ равна 0,5000 г?
19. Сколько граммов салициловой кислоты $C_6H_4(OH)COOH$ содержалось в растворе, если при определении ее гравиметрическим методом масса гравиметрической формы $C_{12}H_4O_2I_4$ составила 0,5780 г?
20. Вычислите процентное содержание хлоромидина $C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ в навеске глазной мази, равной 0,5150 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $AgCl$ составила 0,0065 г.
21. Вычислите процентное содержание серы в навеске образца угля (влажность образца 1,30%), равной 0,8460 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $BaSO_4$ составила 0,1025 г.
22. Рассчитайте содержание алюминия (в г) в анализируемом растворе, если масса гравиметрической формы $(C_9H_6NO)_3Al$ равна 4,5900 г.

23. Выпадает ли осадок AgCl при смешении равных объемов 0,2М-го раствора NaCl и 0,1М-го раствора AgNO_3 ? $K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.
24. Выпадет ли осадок $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при смешении равных объемов 0,1М-го раствора CaCl_2 и 0,05М-го раствора Na_3PO_4 ? $K_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$.
25. Сколько молей и граммов бария останутся неосажденными при приливании 50 мл 0,1М-го раствора серной кислоты к 100 мл 0,1М-го раствора хлорида бария?
26. Сколько граммов MgNH_4PO_4 перейдет в раствор при промывании осадка: а) 200 мл воды; б) 200 мл 0,1М-го раствора MgCl_2 ; в) 200 мл 2,8%-го водного раствора аммиака ($\rho = 0,98 \text{ г/мл}$)? $K_S(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-13}$.
27. Сколько процентов BaSO_4 будет потеряно при промывании навески BaSO_4 , равной 0,4200 г: а) водой; б) 0,1М-ным раствором Na_2SO_4 ? $K_S(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
28. Вычислите растворимость AgI : а) в воде; б) в 0,1М-ном растворе AgNO_3 ; в) в 0,01М-ном растворе KNO_3 . $K_S(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$, $\gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{I}^-) = 0,899$.
29. Вычислите растворимость в 0,001М-ном растворе HCl : а) BaCO_3 ($K_S(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$); б) AlPO_4 ($K_S(\text{AlPO}_4) = 5,75 \cdot 10^{-19}$; $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,6 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,2 \cdot 10^{-13}$).
30. Вычислите растворимость: а) AgCl в 1М-ном водном растворе аммиака ($K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_1([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 2,1 \cdot 10^3$; $K_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,7 \cdot 10^7$); б) FePO_4 в 1М-ном растворе NH_4F ($K_S(\text{FePO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-22}$; $K_1([\text{FeF}]^{2+}) = 1,10 \cdot 10^6$; $K_2([\text{FeF}_2]^+) = 5,49 \cdot 10^{10}$; $K_3([\text{FeF}_3]) = 5,49 \cdot 10^{13}$; $K_4([\text{FeF}_4]^-) = 5,49 \cdot 10^{15}$; $K_5([\text{FeF}_5]^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{16}$; $K_6([\text{FeF}_6]^{3-}) = 1,03 \cdot 10^{16}$).

ЛИТЕРАТУРА

- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / пер. с англ. под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: в 2 т. / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. Т. 1 – 479 с.; Т. 2 – 448 с.
- Янсон Э. Ю., Путинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 260 с.
- Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ / под ред. А. П. Крешкова. – М.: Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. – 145 с.
- Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 159 с.

- Анорганикум: в 2 т. Т. 2: Химический анализ / пер. с нем. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1984. – 632 с.
- Кузнецов В. В. Внешнесферные комплексы в аналитической химии // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – № 9. – С. 1409–1438.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
- Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа / пер. с 4-го изд. – М.: Химия, 1967. – 1032 с.
- Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 2: Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 494 с.

Титриметрический метод анализа был предложен Ж. Л. Гей-Люссаком в XIX в. и благодаря простоте выполнения, экспрессности, высокой точности и возможности использования реакций самого разного типа получил очень широкое распространение для определения неорганических и органических веществ как в водных, так и в неводных растворах. В процессе развития этот метод послужил основой для многих современных физико-химических титриметрических методов анализа. Ранее использовавшееся название метода «объемный анализ», связанное с тем, что в большинстве случаев количество прибавленного реагента (титранта) находят по объему его раствора, теперь заменено на более правильное «титриметрический анализ», так как иногда при наиболее точных определениях измеряют не объем, а массу раствора реагента.

12.1. ПРИНЦИПЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Титриметрическим методом количественного химического анализа называют метод, основанный на измерении количества реагента В, затраченного на реакцию с определяемым компонентом А. При выполнении анализа к точно измеренному объему анализируемого образца постепенно прибавляют непрерывно контролируемое количество реагента вплоть до того момента, пока число молей эквивалента добавленного реагента $n[f_{\text{экв}}(\text{В})\text{В}]$ не станет равным числу молей эквивалента определяемого компонента $n[f_{\text{экв}}(\text{А})\text{А}]$.

Условие эквивалентности: $n[f_{\text{экв}}(\text{А})\text{А}] = n[f_{\text{экв}}(\text{В})\text{В}]$. Зная уравнение реакции



на основании закона эквивалентности по количеству затраченного реагента В рассчитывают количество определяемого компонента А.

Практически удобнее всего прибавлять реагент в виде его раствора точно известной концентрации. В таком варианте *титрованием* назы-

вают процесс непрерывного добавления контролируемого количества раствора реагента точно известной концентрации (титранта) к раствору определяемого компонента.

Для титриметрических определений можно использовать реакции различных типов, но все они должны удовлетворять следующим требованиям.

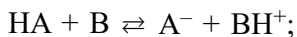
1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению; побочные реакции должны быть исключены.

2. Реакция должна протекать количественно. Это значит, что величина константы равновесия реакции должна быть достаточно большой и, следовательно, погрешность из-за незавершенности реакции будет минимальна – степень полноты протекания реакции в момент эквивалентности должна быть не менее 99,9%.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно. Требование к скорости реакции становится менее существенным при использовании физико-химических методов определения конечной точки титрования.

Указанным выше требованиям могут удовлетворять следующие реакции.

1. Реакции кислотно-основного взаимодействия, т. е. реакции, сопровождающиеся переносом протона:

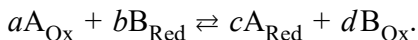


для частного случая в водном растворе



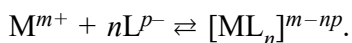
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом кислотно-основного титрования* (протолитометрия).

2. Реакции окисления-восстановления, т. е. реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления реагирующих веществ (обменом электронами):



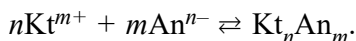
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом окислительно-восстановительного титрования* (редоксометрия).

3. Реакции комплексообразования, т. е. реакции образования мало-диссоциирующих комплексных соединений:



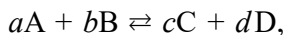
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют *методом комплексонометрического титрования*.

4. Реакции осаждения, т. е. реакции образования малорастворимых электролитов:



Метод, основанный на реакциях этого типа, называют методом *осадительного титрования* (седиметрия).

Во всех случаях в процессе титрования в титруемом растворе протекает реакция



в результате чего изменяются равновесные концентрации А, В, С и D, что обуславливает изменение определенных свойств системы. В каждый момент титрования концентрации компонентов системы определяются константой равновесия реакции и количеством добавленного титранта. По мере накопления количественных изменений происходит качественное изменение свойств системы.

Различают 4 этапа титрования.

I. До начала титрования – в растворе присутствует А.

II. До момента эквивалентности – в растворе присутствуют А, С, D (концентрация В пренебрежимо мала).

III. В момент эквивалентности – в растворе присутствуют С, D (концентрации А и В пренебрежимо малы).

IV. После момента эквивалентности – в растворе присутствуют В, С, D (концентрация А пренебрежимо мала).

12.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Графическое изображение зависимости концентрации определяемого компонента А или пропорционального ей свойства системы от количества прибавленного титранта называют *кривой титрования*. Для каждого отдельного случая титрования такая зависимость может быть рассчитана и построена соответствующая кривая титрования, называемая *теоретической кривой титрования*. На оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта. Если на оси ординат откладывать равновесную концентрацию или интенсивность пропорционального ей свойства системы, получают линейную кривую титрования. Если на оси ординат откладывать не абсолютные значения указанных выше величин, а их логарифм – получают логарифмическую кривую титрования. Иногда удобнее откладывать отношение объема добавленного титранта V_B к объему титранта, соответствующего моменту эквива-

лентности $V_{\text{экв}}$ (на кривой этот момент отмечается точкой эквивалентности – ТЭ):

$$\tau = V_B / V_{\text{экв}} = n [f_{\text{экв}}(B)B] / n [f_{\text{экв}}(A)A].$$

Величину τ называют *степенью оттитрованности*, или титровальной долей.

Типичный вид кривых титрования представлен на рис. 12.1. Функции, представленные на рисунках, характерны областью вблизи *точки эквивалентности*, т. е. вблизи такого момента титрования, когда к раствору определяемого компонента А прилито эквивалентное количество титранта В – $V_{\text{экв}}$.

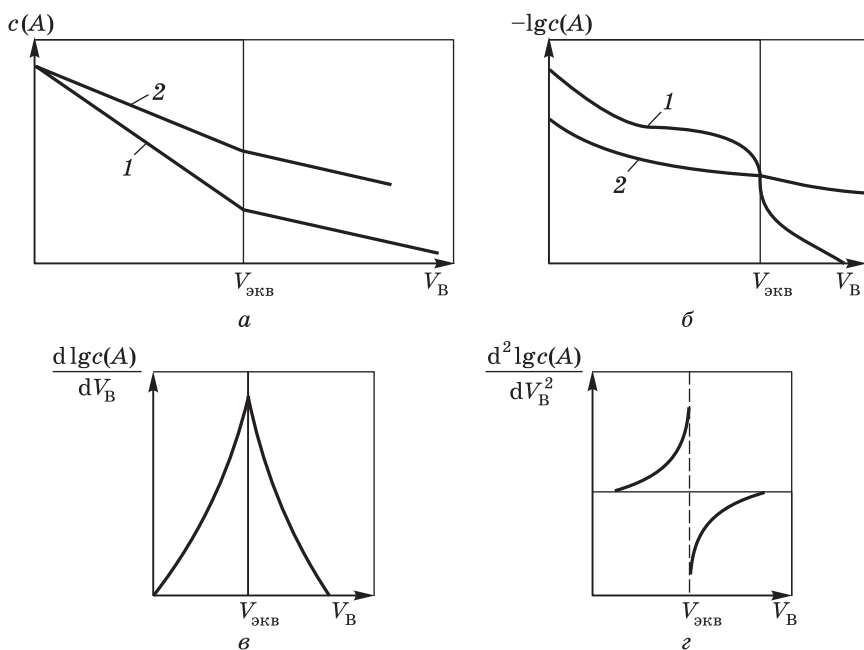


Рис. 12.1. Кривые титрования:

а – линейные; *б* – логарифмические; *в*, *г* – дифференциальные

Если величина константы равновесия реакции титрования достаточно велика, линейная кривая титрования представляет собой две пересекающиеся в точке эквивалентности прямые (рис. 12.1, *а*, кривая 1), если же константа равновесия мала, тогда на кривой титрования нет резкого перегиба (рис. 12.1, *а*, кривая 2). Соответственно, на логарифмической кривой имеется скачок, называемый *скачком титрования*, причем максимальный наклон кривой соответствует точке эквива-

лентности (рис. 12.1, б, кривая 1). Первая производная в этой точке $d \lg c(A)/dV_B$ будет максимальна (рис. 12.1, в), а вторая производная $d^2 \lg c(A)/dV_B^2$ будет равна нулю (рис. 12.1, в, з). Если же константа равновесия мала, то скачок титрования отсутствует (рис. 12.1, б, кривая 2).

Если на оси ординат отложить интенсивность свойства системы, прямо пропорциональное концентрации одного из компонентов реакции (например, при фотометрическом титровании – светопоглощение раствора, при кондуктометрическом титровании – удельное сопротивление и т. д.), можно также получить линейные кривые.

Логарифмические кривые титрования иногда строят в координатах: логарифм отношения концентрации определяемого компонента к концентрации какого-либо продукта реакции (либо величина, пропорциональная логарифму отношения концентраций, например окислительно-восстановительный потенциал E) – количество добавленного титранта.

Во всех случаях, когда реакция, протекающая при титровании, удовлетворяет указанным выше требованиям, логарифмические кривые имеют две пологие ветви, между которыми находится крутая часть – скачок, обусловленный резким изменением концентрации определяемого компонента А вблизи точки эквивалентности.

Наличие скачка на кривой титрования и его величина предопределяют возможность, а также погрешность титриметрического определения. Величина скачка титрования зависит прежде всего от константы равновесия используемой реакции: чем больше константа равновесия, тем больше скачок титрования, а также от концентраций определяемого компонента А и титранта В. Чем больше их концентрации, тем больше скачок титрования.

При константе равновесия $K \leq 10^7$ или концентрациях $< 0,001$ моль/л скачка титрования не наблюдается, а на кривой титрования имеется только точка перегиба.

Для оценки величины скачка титрования необходимо определить положение точек начала и конца скачка титрования. Положение этих точек связывают с допустимой погрешностью определения. Если можно допустить погрешность до $\pm 1\%$, то точкой начала скачка титрования считают точку кривой титрования при $\tau = 0,99$ (недотитрован 1% от начального количества определяемого компонента), а точкой конца скачка титрования – точку при $\tau = 1,01$ (добавлен избыток титранта в 1%). Если допускается погрешность до $\pm 0,1\%$, точкой начала скачка считают точку при $\tau = 0,999$, а точкой конца скачка – точку при $\tau = 1,001$. Если титрование будет закончено в пределах скачка титрования, то погрешность определения не превысит указанных значений.

12.3. УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Чтобы по количеству титранта В, затраченному на реакцию с определяемым компонентом А, можно было рассчитать его количество, желательно прекратить добавление титранта в момент эквивалентности или, по крайней мере, с допустимой погрешностью определения необходимо это сделать в пределах скачка титрования. Для этого в процессе титрования нужно получить сигнал, свидетельствующий о том, что скачок титрования достигнут. Такой сигнал получают (определяют конечную точку титрования – КТТ), используя различные средства, позволяющие зафиксировать достижение определенной концентрации какого-либо компонента реакции или определенного уровня интенсивности какого-либо свойства исследуемой системы. Для выбора подходящего средства и способа определения КТТ используют теоретические кривые титрования.

В химических титриметрических методах количественного анализа используют визуальные способы (безындикаторные или индикаторные) фиксирования сигнала о достижении КТТ, в физико-химических методах – инструментальные способы.

Визуально определяют КТТ по появлению, изменению или исчезновению окраски титруемого раствора, обусловленной окраской одного из компонентов реакции, а также по образованию или прекращению образования осадка малорастворимого компонента реакции. Эти способы определения КТТ называют *безындикаторными*. Обычно для определения КТТ используют вспомогательные вещества – индикаторы, которые изменяют окраску, образуют осадок, изменяют цвет люминесценции и т. д. при достижении определенной концентрации одного из компонентов реакции или определенной интенсивности какого-либо свойства системы. Эти способы определения КТТ называют *индикаторными*.

Инструментальные – физические и физико-химические средства определения КТТ, кроме их объективности, часто позволяют повысить точность определения и понизить предел определяемых концентраций, а также автоматизировать процесс определения.

12.4. ПОГРЕШНОСТИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Химические титриметрические методы количественного анализа дают относительную погрешность определения 0,05–0,3% при массе определяемого вещества 0,1–0,5 г.

Источниками погрешностей являются измерительные инструменты (весы, мерная колба, пипетка, бюретка). Каждое измерение обуславливает определенную погрешность. Аналитические весы позволяют измерять массу с абсолютной погрешностью 0,0001 г, и если измеряемая масса найдена равной 0,3581 г, действительная масса составляет $0,3581 \pm 0,0001$ г. При измерении объема раствора с помощью бюретки (абсолютная погрешность отсчета 0,02 мл) его расход будет равен показанию уровня по шкале бюретки после выливания минус начальное положение уровня раствора, и, следовательно, абсолютная погрешность измерения объема может быть равна 0,04 мл.

Погрешности возникают и при фиксировании конечной точки титрования (КТТ). Обычно КТТ не совпадает с точкой эквивалентности, т. е. объем титранта, израсходованного на титрование, не равен тому объему, который отвечает равенству $n[f_{\text{экв}}(A)A] = n[f_{\text{экв}}(B)B]$. Такая погрешность при данном способе фиксирования КТТ повторяется от опыта к опыту, т. е. является систематической и в общем случае называется *погрешностью титрования*, а в случае применения индикаторов – *индикаторной погрешностью*.

Погрешности, связанные с измерением массы, объема и способом определения КТТ, являются основными *систематическими погрешностями* титриметрического метода анализа и представляют наиболее существенную причину погрешности результата анализа. Источником систематических погрешностей являются также реактивы, которые всегда содержат большее или меньшее количество примесей и, следовательно, не отвечают формульному составу. Многие другие причины (колебания температуры, влажности, субъективные особенности восприятия изменения цвета индикатора аналитиком) могут также являться источником погрешности.

С целью повышения правильности определения ставят контрольный опыт. Он заключается в проведении всех или части операций, предусмотренных методикой, при отсутствии определяемого компонента. Результат контрольного опыта учитывают при расчете результата определения.

Случайные погрешности обусловлены неконтролируемыми изменениями условий измерения. Ряд одновременно действующих факторов приводит к небольшим вариациям измеряемой величины. Случайные погрешности нельзя заранее оценить и, следовательно, внести соответствующую поправку в результат определения, но они поддаются статистической обработке, а повторение измерений тех же переменных приводит к уменьшению случайных погрешностей (см. гл. 5).

Титриметрический метод химического анализа широко применяют в самых различных областях науки, техники и производства. Это обу-

словлено тем, что он может быть реализован как в инструментальном, так и визуальном исполнении. Метод характеризуется высокой точностью и скоростью определения, простотой, широким ассортиментом используемых реакций и растворителей, средств определения КТТ, наконец, низкой стоимостью. Титриметрический метод количественного химического анализа продолжает развиваться и совершенствоваться, прежде всего в направлении дальнейшего повышения точности, увеличения интервала определяемых концентраций, расширения возможности определения компонентов в их смесях и автоматизации.

12.5. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА

При расчетах приняты следующие обозначения:

$g(A)$ – взятая для анализа навеска, содержащая вещество A (кг, г, мг);

$m(A)$ – масса вещества A , рассчитанная по результатам анализа (кг, г, мг);

$M(A)$ – молярная масса (г/моль);

$n(A)$ – моль, количество вещества, содержащее столько определенных условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12. Условными частицами могут быть молекулы, атомы, ионы, электроны и другие частицы или определенные группы частиц;

$c(A)$ – общeanалитическая молярная концентрация вещества A (моль/л);

$[A]$ – равновесная концентрация (моль/л);

T – титр раствора (г/мл);

V – объем раствора (мл, л);

ρ – плотность раствора (г/мл);

$f_{\text{экв}}(A)$ – фактор эквивалентности вещества A в реакции, которая должна быть обязательно указана, т. е. это число, показывающее, какая доля условной частицы вещества A эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной реакции;

$n[f_{\text{экв}}(A)A]$ – число молей эквивалента вещества A , которое может быть выражено следующим образом:

$$\begin{aligned} n[f_{\text{экв}}(A)A] &= m(A)/M[f_{\text{экв}}(A)A] = c[f_{\text{экв}}(A)A] V(A)/1000 = \\ &= T(A) V(A)/M[f_{\text{экв}}(A)A] = c(A) V(A) \rho/(M[f_{\text{экв}}(A)A] \cdot 100\%); \end{aligned}$$

$c(f_{\text{экв}}(A))$ – молярная концентрация эквивалента вещества A (моль-экв/л) (нормальность).

Результат измерений и анализа выражают числом. Каждое такое число должно содержать только значащие цифры. Значащими являются все достоверно известные цифры числа плюс первая недостоверно известная цифра.

На аналитических весах масса взвешиваемого предмета измеряется с ошибкой $\pm 0,0001$ г. Следовательно, правильно записанное число должно содержать четыре цифры после запятой, например 7,2430 г, неправильно – 7,243 г.

Расход титранта, измеренный бюреткой, градуированной на 0,1 мл, должен быть выражен числом, содержащим две цифры после запятой, например правильно – $V = 11,26$ мл, неправильно – $V = 11,2$ мл.

Поскольку погрешность определений титриметрическими методами анализа колеблется в десятых долях процента, то и результат анализа при расчете должен содержать четыре значащие цифры. Найденное содержание CaO в известняке: правильно – $m = 0,2760$ г, неправильно – $m = 0,276$ г; правильно – $\% \text{CaO} = 51,45\%$, неправильно – $\% \text{CaO} = 51,453\%$.

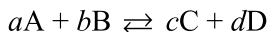
Правильно записанная концентрация должна содержать четыре значащие цифры: правильно – $c = 0,1070$ моль/л, неправильно – $c = 0,107$ моль/л; правильно – $T = 0,003901$ г/мл, неправильно – $T = 0,00390122$ г/мл.

Аналитическое определение включает ряд операций (взятие навески, приготовление растворов, регулирование условий протекания вспомогательных и основной реакций и т. д.), предусмотренных методикой измерения физических величин, и расчеты. Каждая операция и каждое измерение являются источниками случайных погрешностей, поэтому и результат определения содержит погрешность – отклонение от истинного содержания определяемого компонента. Небрежность в работе на любом этапе выполнения анализа неизбежно обуславливает погрешность, выходящую за пределы, гарантируемые методикой, что делает необходимым повторное выполнение анализа. Погрешность определения методом кислотно-основного титрования не должна превышать 0,5%.

При выполнении химико-аналитических работ расчеты сопутствуют всем аналитическим операциям и занимают значительную долю времени. Поэтому необходимо овладеть наиболее рациональным методом расчета на основе закона эквивалентности.

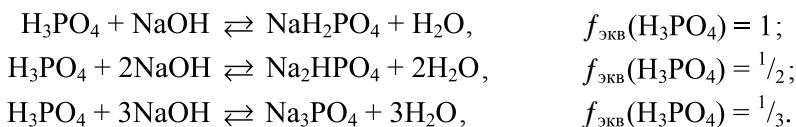
В основе количественных расчетов лежат уравнения химических реакций и стехиометрия уравнений реакций. Основной единицей измерения количества вещества является *моль*. *Молярная масса* $M(A)$ характеризует массу единицы количества вещества A . *Эквивалентом* вещества A называют такую условную частицу, которая в данной ре-

акции будет эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Вещества реагируют друг с другом массами, пропорциональными их химическим эквивалентам. Если в реакции

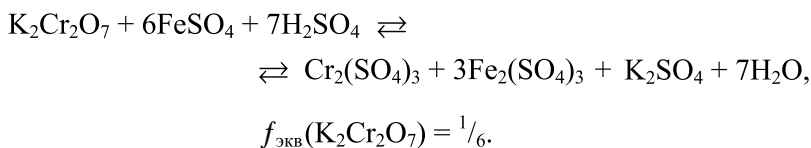


прореагировало n молей эквивалента вещества А, то и вещества В прореагировало n молей эквивалента и получилось n молей эквивалента каждого из продуктов реакции – С и D.

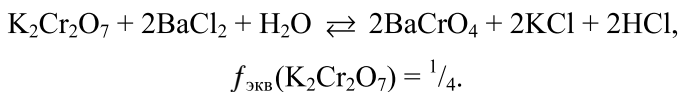
Химический эквивалент вещества непостоянен, он определяется типом химической реакции и конкретной реакцией. Так, в реакциях кислотно-основного взаимодействия эквивалентом называют такую условную частицу, на которую приходится один принимаемый или отдаваемый протон в данной реакции, например:



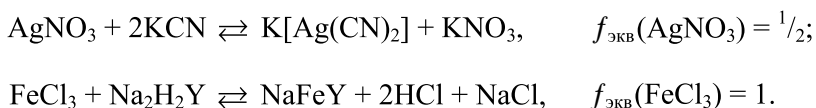
В реакциях окисления–восстановления эквивалентом называют такую условную частицу, на которую приходится один отдаваемый или принимаемый электрон в данной реакции, например:



В реакциях осаждения эквивалентом называют условную частицу, на которую приходится одна часть суммарного заряда ионов, например:



В реакциях комплексообразования эквивалентом называют условную частицу, на которую приходится один лиганд, например:



12.6. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

В титриметрии используются три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

12.6.1. Прямое титрование

Прямое титрование – это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро. Содержание компонента А при прямом титровании титрантом В рассчитывают на основе равенства $n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$.

В качестве примеров определений веществ способом прямого титрования можно привести следующие реакции титрования:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O},$
 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH});$
- 2) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O},$
 $n(\text{FeSO}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4);$
- 3) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{ZnY} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3,$
 $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}).$

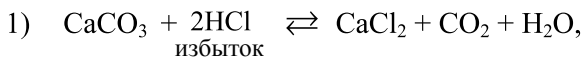
12.6.2. Обратное титрование

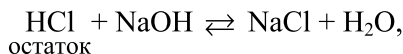
Обратное титрование (титрование по остатку) заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними титровании оставшегося количества вещества В раствором титранта В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции.

Число молей эквивалента определяемого вещества А при обратном титровании всегда равно разности между числом молей эквивалента веществ В и В':

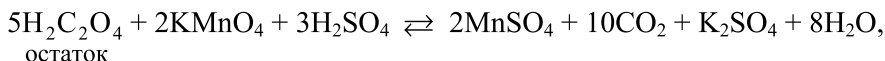
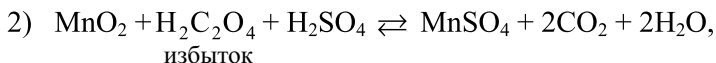
$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] - n[f_{\text{экв}}(\text{B}')\text{B'}].$$

Примерами обратного титрования могут служить определения трех веществ по следующим реакциям:

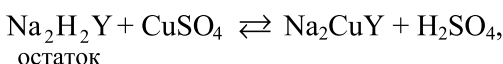
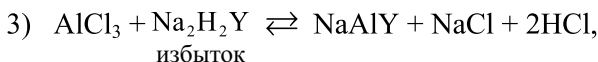




$$n(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH});$$



$$n(\frac{1}{2}\text{MnO}_2) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4);$$



$$n(\text{AlCl}_3) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - n(\text{CuSO}_4).$$

12.6.3. Титрование заместителя

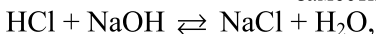
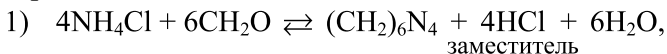
Титрование заместителя заключается в титровании титрантом В не определяемого вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя А', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом.

Титрование заместителя применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.

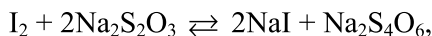
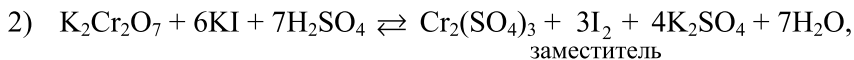
Число молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно числу молей эквивалента титранта:

$$n[f_{\text{ЭКВ}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{ЭКВ}}(\text{A}')\text{A}'] = n[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}].$$

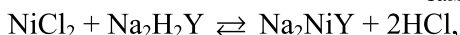
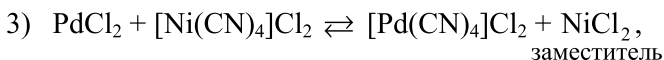
В качестве примеров титрования заместителя приведем следующие схемы определений:



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH});$$



$$n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$



$$n(\text{PdCl}_2) = n(\text{NiCl}_2) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}).$$

12.7. ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

Массу титриметрически определяемого компонента вычисляют по объему и концентрации стандартного раствора реагента – титранта, израсходованного на титрование раствора этого компонента. Стандартным раствором называют раствор реагента (HCl , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.) с точно известной концентрацией, используемый для титриметрического определения. Рассмотрим характеристики стандартного раствора.

1. Титр – T (г/мл).

2. Титр по определяемому веществу A – $T(\text{B}/A)$ (г/мл) – число граммов компонента A , эквивалентное в данной реакции числу граммов реагента B , содержащемуся в 1 мл раствора. $T(\text{B}/A)$ можно определить из пропорции:

$$\begin{array}{rcl} M[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] & \text{—} & M[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] \\ T(\text{B}) & \text{—} & T(\text{B}/A) \end{array}$$

Из пропорции следует, что

$$T(\text{B}/A) = T(\text{B}) M[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] / M[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}].$$

3. Нормальность – $c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]$ – число молей эквивалента вещества, которое содержится в 1 л раствора.

4. Поправочный коэффициент K – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической) концентрации:

$$K = T_{\text{пр}} / T_{\text{теор}} = c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]_{\text{пр}} / c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]_{\text{теор}}.$$

Например, было задано приготовить 0,1000М-ный раствор HCl . Установлено, что концентрация приготовленного раствора составляет 0,1056 моль/л. Тогда

$$K = 0,1056 / 0,1000 = 1,056;$$

0,1000М-му раствору HCl соответствует:

$$T_{\text{теор}} = 36,46 \cdot 0,1000 / 1000 = 0,003646 \text{ г/мл};$$

0,1056М-му раствору HCl соответствует:

$$T_{\text{пр}} = 36,46 \cdot 0,1056 / 1000 = 0,003850 \text{ г/мл},$$

$$K = 0,003850 / 0,003646 = 1,056.$$

В качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы реагентов концентрацией 0,01–0,1 моль/л, которые готовят либо раз-

бавлением концентрированных растворов (например, HCl , NaOH), либо растворением соответствующей навески реагента, взвешенной на технических весах (например, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), не добиваясь аналитической точности массы. Такие растворы должны быть стандартизованы с помощью установочных веществ, являющихся первичными стандартами.

Первичным стандартом называют стандартный раствор, приготовленный по точной навеске. Реагент для приготовления первичного стандарта (установочное вещество) должен быть квалификации не ниже ЧДА (чистый для анализа), нелетучим, негигроскопичным, не поглощать CO_2 и другие компоненты из атмосферы и иметь по возможности большую молярную массу.

Вторичным стандартом называют стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту.

Если при определении вещества необходимо использование двух титрантов (например, способом обратного титрования), то обязательно стандартизовать оба раствора титрантов с использованием первичных стандартов. Можно концентрацию одного из них установить титрованием другим, концентрация которого установлена по первичному стандарту. Так, раствор NaOH можно стандартизовать по стандартному раствору HCl , раствор I_2 – по стандартному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

12.8. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

12.8.1. Измерение объемов растворов, мерная посуда

В титриметрических методах анализа количество определяемого компонента измеряют по объему раствора титранта точно известной концентрации. Поэтому технике измерения объемов растворов и приготовлению растворов точно известной концентрации необходимо уделять большое внимание.

В международной системе единиц (СИ) в качестве единицы объема принят кубический метр (м^3) и его доли – дм^3 и см^3 . Мерная посуда, применяемая в лабораториях, градуирована в литрах (л) и миллилитрах (мл): $1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3$, $1 \text{ мл} = 1,000028 \text{ см}^3$. Поскольку обычно достигаемая в аналитической лаборатории точность измерения объема составляет $\pm 0,02 \text{ мл}$, разницей между 1 мл и 1 см^3 можно пренебречь.

Следует иметь в виду, что при постоянной абсолютной погрешности измерения объема раствора чем меньше измеряемый объем, тем больше относительная погрешность измерения. Так, при абсолютной погрешности $\pm 0,02 \text{ мл}$ относительная погрешность измерения объема 10 мл составляет $(0,02 \cdot 100) : 10 = 0,2\%$, а измерения объема

1 мл – $(0,02 \cdot 100):1 = 2\%$. Поэтому при выполнении титриметрических операций не рекомендуется использовать методики с измерением объема меньше 10 мл.

Для измерения объемов жидкостей используют специальную лабораторную стеклянную мерную посуду.

Мерные цилиндры, мензурки (рис. 12.2) используют в тех случаях, когда допустима абсолютная погрешность измерения объема больше 0,2 мл. Наиболее употребительны мерные цилиндры и мензурки вместимостью от 5 мл до 1 л. На стенке сосуда нанесена калибровочная шкала в миллилитрах (20 °С). Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в сосуд до уровня соответствующего деления. Нельзя наливать в мерные сосуды горячие жидкости.

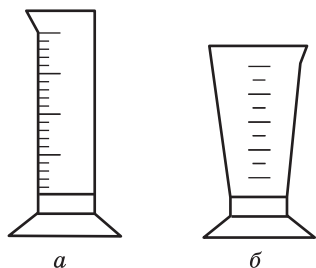


Рис. 12.2. Мерный цилиндр (а) и мензурка (б)

Мерные колбы (рис. 12.3, а) – круглые плоскодонные колбы с узким длинным горлом, приблизительно на середине которого находится круговая метка. Если налить жидкость так, чтобы нижний мениск ее находился на уровне метки, тогда объем находящейся в колбе жидкости будет равен номинальной вместимости колбы. Мерные колбы калиброваны при 20 °С «на вливание». На стенке колбы находится марка завода-изготовителя, в которой указаны номинальный объем колбы, температура калибрования, класс точности, ГОСТ. Мерные колбы изготавливают вместимостью 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл. Они имеют либо шлифованные стеклянные пробки, либо закрываются резиновыми пробками.

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точно известного объема либо путем разбавления точно измеренного объема (аликвотной части) раствора более высокой концентрации, либо растворением точной навески вещества в дистиллированной воде или других растворителях.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки следующим образом: из промывалки наливают растворитель до уровня приблизительно на 1 см ниже метки, затем при помощи пипетки с резиновым колпачком по каплям добавляют растворитель до метки. При этом гла-

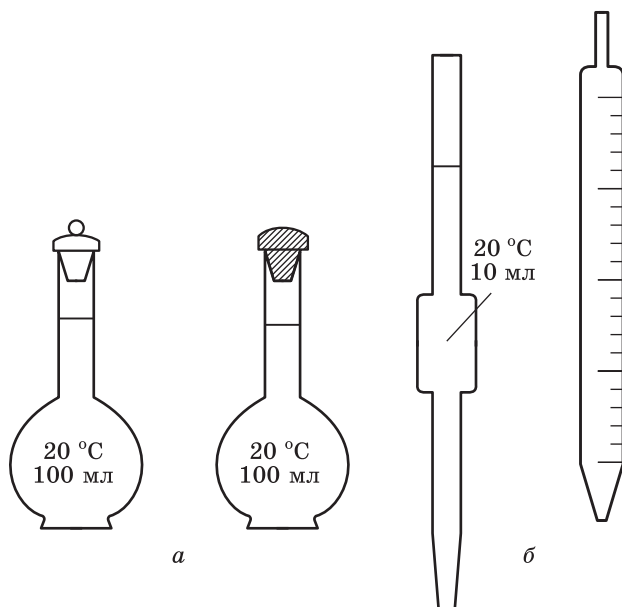


Рис. 12.3. Мерные колбы (а) и пипетки (б)

за наблюдателя должны находиться на уровне метки на колбе. Мерную колбу нужно всегда брать за горло выше уровня раствора, в противном случае колба и раствор за счет тепла руки нагреваются и объем раствора не будет соответствовать номинальному.

П и п е т к и (рис. 12.3, б) – стеклянные длинные трубки с цилиндрическим или шаровым расширением посередине. Нижний конец пипетки оттянут. На верхнем ее конце имеется одна круговая метка, а на стенке – марка завода-изготовителя с указанием объема, температуры калибрования, класса точности, ГОСТ. Пипетки на один определенный объем изготавливают на 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 200 мл; пипетки с нанесенной на стенке шкалой объемов, разбитой делениями на целые мл, 0,1 или 0,01 мл, изготавливают на общий объем 10, 5, 2, 1 мл и меньше.

Пипетки калибруют «на выливание» – объем свободно вытекающей жидкости, предварительно набранной в пипетки до метки, равен ее номинальному объему.

Пипетки предназначены для точного отмеривания определенного объема жидкости и переноса ее из одного сосуда в другой (отбор аликвотных частей). Эту операцию производят следующим образом. Чистую пипетку берут большим и средним пальцами правой руки за ее верхний конец, погружают нижний конец на 3–4 см в жидкость

и всасывают ее жидкость приблизительно до половины пипетки. Быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем, вынимают пипетку из жидкости, наклоняют пипетку почти горизонтально и, не отпуская указательный палец, поворачивают ее так, чтобы жидкость обмыла стенки, затем выливают ее. Ополаскивание пипетки повторяют. Для отбора аликвотной части погружают конец пипетки в жидкость, всасывают ее до уровня немного выше метки и закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Затем приподнимают пипетку над жидкостью и, ослабив нажим указательного пальца, медленно, по каплям, выпускают избыток жидкости до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки (глаза должны находиться на одном уровне с меткой), в этот момент плотно прижимают указательный палец и прекращают тем самым вытекание жидкости. Если на кончике пипетки остается капля, ее удаляют прикосновением конца пипетки к стенке сосуда. Для выливания жидкости из пипетки опускают в соответствующий сосуд нижний конец пипетки, открывают верхнее отверстие и дают жидкости свободно вытечь, затем слегка касаются носиком пипетки дна или стенки сосуда, держат так пипетку приблизительно 10 с и вынимают ее из сосуда. В носике пипетки всегда остается жидкость.

Операция отбора аликвотных частей жидкости должна быть отработана до уровня навыка, это гарантирует ее правильность и воспроизводимость.

Заполнять пипетку ядовитыми жидкостями, концентрированными кислотами и щелочами надо только с помощью специальных приспособлений (груш и др.).

Б ю р е т к и (рис. 12.4) – длинные стеклянные трубки с краном или другим запорным устройством. Это может быть надетая на конец бюретки резиновая трубка со стеклянным оттянутым наконечником, которая либо пережимается металлическим зажимом, либо в нее вставлен стеклянный шарик, служащий затвором. При сдавливании резиновой трубки в месте расположения шарика сверху вниз по касательной резина оттягивается, образуется щель между шариком и внутренней стенкой резиновой трубки, через которую вытекает раствор из бюретки. Бюретки изготовляют различной вместимости: 50, 25, 10, 5, 1 мл и менее. Бюретки вместимостью 5 мл и менее называют микробюретками.

На наружной стенке бюретки нанесена шкала из больших делений, соответствующих целым миллилитрам, и малых, соответствующих десятым долям миллилитра.

Бюретки предназначены для измерения объема вылитой из них жидкости, поэтому они калиброваны «на выливание».

Бюретки используют главным образом при титровании.

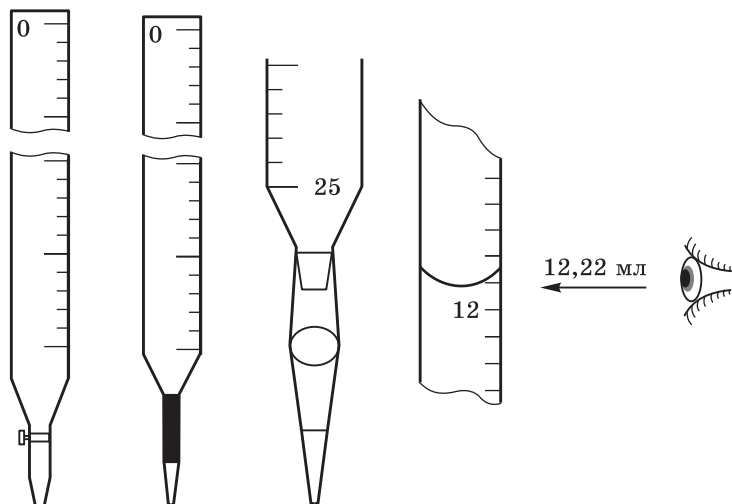


Рис. 12.4. Бюретки

Подготовка бюретки к титрованию. Чистую бюретку, закрепленную в лапке лабораторного штатива, ополаскивают 2–3 раза раствором титранта, для чего через воронку наливают его каждый раз по 5–7 мл в бюретку и выливают через запорное устройство в коническую колбу или стакан. Затем наливают в бюретку через воронку раствор титранта до уровня на 2–3 см выше отметки «0» и заполняют им носик бюретки. Для этого перегибают резиновую трубку, соединяющую бюретку с носиком так, чтобы его конец был направлен вверх, и надавливают кончиками большого и указательного пальцев на стеклянный шарик, находящийся внутри трубки. При этом раствор титранта, вытесняя воздух, заполняет носик бюретки; вытекающий из носика раствор собирают в колбу или стакан для слива. После этого вынимают из бюретки воронку (не забывать!) и выпускают через затвор по каплям титрант в посуду для слива до тех пор, пока нижний край мениска раствора не коснется нулевой отметки бюретки (глаза должны быть на уровне отметки).

Т и т р о в а н и е. Коническую колбу с аликвотной частью титруемого раствора подставляют под носик бюретки и приподнимают за горло так, чтобы конец носика находился в конической части колбы. Кончиками большого и указательного пальцев другой руки, надавливая на запорный стеклянный шарик, приливают раствор титранта в колбу, регулируя скорость приливания силой давления пальцев на шарик.

Прекращают приливать раствор титранта в момент, указанный в методике. Во время титрования раствор в колбе непрерывно перемешивают легким круговым движением колбы.

Расход титранта отсчитывают по нижнему краю мениска титранта в бюретке, определяя на глаз сотые доли миллилитра.

Результат титрования записывают в рабочий журнал, обязательно указывая сотые доли миллилитров, например 15,46 мл; 9,70 мл и т. п. Параллельно титруют 5–7 проб и находят средний расход титранта, при этом разность любых двух титрований не должна превышать 0,05 мл.

Перед каждым титрованием необходимо заполнять бюретку раствором титранта до нулевой отметки. Если титрант интенсивно окрашен (KMnO_4 , KI_3), его уровень определяют по верхнему краю мениска.

Рекомендуется определять объем одной капли раствора, вытекающей из носика бюретки. Так как капли – это минимальный объем титранта, на который могут различаться два последовательных измерения объема, то чем больше концентрация раствора титранта, тем больше капельная погрешность. Для определения объема капли выпускают из бюретки 100 капель, измеряют их объем (V) и находят средний объем одной капли: $V/100$. Определение проводят 3 раза. Обычно средний объем капли равен 0,02–0,04 мл.

Общие правила работы с мерной посудой.

1. Мерная посуда должна быть чистой. Признак чистоты посуды – равномерное смачивание стенок растворителем (водой). Если на стенках удерживаются отдельные капли, значит посуда грязная. Мерную посуду моют так называемыми моющими жидкостями: хромпик (смесь 15 г измельченного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с 500 мл концентрированной H_2SO_4 или раствором H_2SO_4 (1:5)), щелочной раствор KMnO_4 (в 1 л 1М-го раствора NaOH растворяют 15 г KMnO_4) и кислый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в 1 л 1М-го раствора H_2SO_4 растворяют 30 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Сначала моют посуду водопроводной водой с ершиком, затем наливают немного моющей жидкости и, поворачивая сосуд, обмывают ею все стенки. Моющую жидкость сливают в посуду, где она хранится, через 2–3 мин несколько раз ополаскивают водопроводной водой сосуд, если мыли его хромпиком – несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и проверяют чистоту сосуда по смачиваемости, а если мыли щелочным раствором перманганата – наливают немного кислого раствора оксалата, ополаскивают им стенки сосуда, сливают раствор в посуду для хранения, через 2–3 мин ополаскивают сначала водопроводной и затем дистиллированной водой. Высушивать мерную посуду перед работой не следует.

2. Так как мерная посуда калибруется при стандартной температуре (20 °С), то и измерение объемов необходимо проводить при комнатной температуре. Измерять объем горячей или охлажденной жидкости нельзя, это приводит к существенным погрешностям.

3. Для выполнения точных аналитических работ калибровка мерной посуды должна быть проверена. Проверку осуществляют, определяя массу дистиллированной воды (m), заполняющей указанный на мерной колбе объем (V) или вылитой из пипетки или бюретки.

Для проверки объема мерной колбы взвешивают сухую мерную колбу, затем наливают в нее до метки дистиллированную воду и снова взвешивают. Разность этих взвешиваний есть масса воды.

Для проверки объема пипетки взвешивают коническую колбу, набирают в пипетку дистиллированную воду до метки, выливают ее в колбу и взвешивают колбу. Затем снова набирают в пипетку воду, выливают в ту же колбу и взвешивают ее. Так же взвешивают третью порцию воды. Разность последовательных взвешиваний дает массу воды в объеме пипетки. Находят среднюю массу воды.

Для проверки объема бюретки во взвешенную коническую колбу выливают из бюретки последовательно по 1–5 мл воды и взвешивают. Находят по разности массу воды. Объем рассчитывают по плотности воды, которую находят по справочным таблицам, предварительно измерив температуру воды:

$$V = m/\rho.$$

Полученные данные записывают в таблицу и на их основании строят кривую поправок для любого объема бюретки.

12.8.2. Приготовление стандартных растворов

Растворы точно известной концентрации (стандартные) готовят по точной навеске (первичный стандарт) или по приблизительной навеске с последующим установлением концентрации раствора по первичному стандарту какого-либо установочного вещества.

Первичный стандарт. По точной навеске можно приготовить стандартные растворы только таких веществ, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к установочным веществам (см. разд. 12.7). Этим требованиям отвечают, например, установочные вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бензойная кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , CaCO_3 , Zn , ZnO и др. Первичные стандарты готовят в мерных колбах.

В качестве примера приготовления первичного стандарта рассмотрим приготовление 0,05н-го раствора $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе вместимостью 100 мл, используемого в оксидиметрии.

На основании уравнения полуреакции



находят массу моль эквивалента $K_2Cr_2O_7$:

$$M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 294,19/6 = 49,03.$$

Значение моля эквивалента всегда следует рассчитывать с точностью до сотых долей.

Расчет навески $K_2Cr_2O_7$:

$$\begin{aligned} g &= c(1/6 K_2Cr_2O_7) V(K_2Cr_2O_7) M(1/6 K_2Cr_2O_7)/1000 = \\ &= 0,05 \cdot 100 \cdot 49,03/1000 = 0,2452 \text{ г.} \end{aligned}$$

Чистый сухой бюкс взвешивают на технических весах с точностью до сотых долей грамма, на правую чашку весов помещают разновески, равные массе бюкса (g), и постепенно шпателем насыпают в бюкс, находящийся на левой чашке весов, $K_2Cr_2O_7$ до равновесия весов (немного больше или меньше – не имеет значения). Затем взвешивают бюкс с $K_2Cr_2O_7$ на аналитических весах с точностью до десятитысячных долей грамма (g_1).

В чистую ополоснутую дистиллированной водой мерную колбу вставляют небольшую чистую сухую воронку с укороченным носиком, над воронкой опрокидывают (аккуратно!) бюкс и высыпают навеску $K_2Cr_2O_7$ в воронку, слегка постукивая пальцем по дну бюкса (не трясти бюкс!). Над воронкой ставят бюкс вертикально и закрывают крышкой. Не просыпавшийся из воронки в колбу $K_2Cr_2O_7$ смывают струйкой воды из промывалки, тщательно обмывают внутреннюю поверхность воронки и ее носик. Затем доводят объем раствора в мерной колбе до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Взвешивают пустой бюкс на аналитических весах (g_2). Масса взятой навески $K_2Cr_2O_7$:

$$g = g_1 - g_2.$$

Пример записи в журнале:

масса бюкса с $K_2Cr_2O_7$ на технических весах – 10,47 г,
на аналитических весах:

$$\begin{array}{ll} \text{масса бюкса с } K_2Cr_2O_7 & g_1 = 10,4683 \text{ г,} \\ \text{масса бюкса} & g_2 = 10,2037 \text{ г,} \\ \text{навеска } K_2Cr_2O_7 & g = 0,2646 \text{ г;} \end{array}$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = g/V = 0,2646/100 = 0,002646 \text{ г/мл};$$

$$c(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = g \cdot 1000/[M(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V] = \\ = 0,2646 \cdot 1000/(49,03 \cdot 100) = 0,05397 \text{ моль-экв/л};$$

$$K(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,2646/0,2452 = 0,002646/0,002452 = 0,05397/0,05 = 1,079.$$

Вторичный стандарт. Если нужно приготовить раствор точно известной концентрации из вещества, не удовлетворяющего требованиям первичного стандарта, то его готовят либо разбавлением концентрированных растворов (растворы HCl , H_2SO_4 , NaOH), либо по приближительной навеске (растворы KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2 , ЭДТА и др.) и затем при помощи первичных стандартов титриметрически определяют точно концентрацию раствора. Следует иметь в виду, что концентрационные характеристики вторичных стандартов всегда содержат большую погрешность, чем первичные стандарты.

Для приготовления растворов разбавлением концентрированных растворов ареометром измеряют плотность (ρ) исходного раствора вещества А, по таблице справочника находят соответствующую плотности процентную концентрацию ($c\%$). Рассчитывают, какой объем (V_1) раствора нужно взять для разбавления его до заданного объема V с концентрацией c :

$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]_{\text{исх}} = n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]_{\text{разб}},$$

$$c\% V_1 \rho / (M[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] \cdot 100) = c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V / 1000.$$

Отсюда

$$V_1 = c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V M[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] / (c\% \rho \cdot 10).$$

Например, нужно приготовить 500 мл 0,1н-го раствора HCl из его концентрированного раствора. Измерена плотность ($\rho = 1,180 \text{ г/мл}$), найдена по справочнику концентрация ($c\% = 36,2\%$), тогда

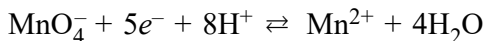
$$V_1 = 0,1 \cdot 500 \cdot 36,5 / (36,2 \cdot 1,18 \cdot 10) \approx 5 \text{ мл}.$$

Рассчитанный объем отмеряют цилиндром и выливают в бутылку, в которую предварительно налито некоторое количество дистиллированной воды, затем разбавляют раствор до нужного объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для приготовления растворов по приближительной навеске рассчитывают массу (g) исходного вещества А, которую нужно взять для приготовления заданного объема (V) раствора с концентрацией $c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]$, по формуле

$$g = c[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V M[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] / 1000.$$

Например, нужно приготовить 500 мл 0,05н-го раствора KMnO_4 . На основании уравнения полуреакции



находят массу моля эквивалента KMnO_4 :

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 158,04/5 = 31,60$$

и рассчитывают навеску:

$$g = 0,05 \cdot 500 \cdot 31,60/1000 = 0,79 \text{ г.}$$

Рассчитанную навеску отвешивают в сухом стаканчике или бюксе на технических весах, переносят ее в бутылку и растворяют в дистиллированной воде. Затем доводят дистиллированной водой объем раствора до заданного и тщательно перемешивают.

12.8.3. Установка титра растворов титрантов

Установка титра – одна из ответственных операций титриметрии. От того, насколько правильно определен титр раствора титранта, зависят результаты анализа.

Способ отдельных навесок. Рассчитывают навеску первичного стандарта, задаваясь объемом титранта V , который желательно израсходовать (при вместимости бюретки 25 мл – это 10–15 мл), и учитывая ожидаемую концентрацию титранта. Например, ожидаемая концентрация раствора – 0,1н, желаемый расход – 10 мл, тогда нужная навеска равна:

$$\begin{aligned} g &= c[f_{\text{экв}}(\text{B})V] \cdot V(\text{B}) \cdot M[f_{\text{экв}}(\text{B})V]/1000 = \\ &= 0,1 \cdot 10 \cdot M[f_{\text{экв}}(\text{B})V]/1000 = M[f_{\text{экв}}(\text{B})V]/1000. \end{aligned}$$

Берут серию близких точных навесок (3–5), переносят их количественно в чистые колбы для титрования, растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды (10–20 мл) или другого растворителя и титруют по соответствующей методике раствором титранта, характеристики которого хотят установить. По результатам титрования каждой навески рассчитывают c , T , K раствора. Затем находят их среднее значение.

Если первичный стандарт – А, титрант – В, то в точке эквивалентности

$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} g(A)/M[f_{\text{экв}}(A)A] &= c[f_{\text{экв}}(B)B] V(B)/1000; \\ c[f_{\text{экв}}(B)B] &= g(A) \cdot 1000 / \{M[f_{\text{экв}}(A)A] V(B)\}; \\ g(A)/M[f_{\text{экв}}(A)A] &= T(B)V(B) / \{M[f_{\text{экв}}(B)B]\}; \\ T(B) &= g(A)M[f_{\text{экв}}(B)B] / \{M[f_{\text{экв}}(A)A] V(B)\}. \end{aligned}$$

Способ пипетирования. Этот способ заключается в том, что берут одну навеску первичного стандарта, переносят ее в мерную колбу вместимостью V , растворяют и доводят объем раствора до метки. На титрование отбирают пипеткой аликвотные части раствора стандарта A и титруют их раствором титранта B , титр которого хотят установить. Навеску рассчитывают исходя из объема V и ожидаемой концентрации титранта B по формуле

$$g = c[f_{\text{экв}}(B)B] V(B) M[f_{\text{экв}}(B)B] / 1000.$$

По результатам титрования 5–7 аликвотных частей находят средний расход титранта и рассчитывают его c , T , K .

Иногда концентрацию раствора одного титранта устанавливают при помощи раствора другого титранта, концентрация которого точно известна. Например, нужно установить c и T раствора NaOH , и имеется раствор HCl , c и T которого установлены. В этом случае отбирают пипеткой серию (5–7) аликвотных частей раствора NaOH и оттитровывают их по соответствующей методике раствором HCl . Находят средний расход раствора HCl и рассчитывают c и T раствора NaOH .

В точке эквивалентности:

$$n[f_{\text{экв}}(A)A] = n[f_{\text{экв}}(B)B].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} c[f_{\text{экв}}(A)A] V(A)/1000 &= c[f_{\text{экв}}(B)B] V(B)/1000; \\ c[f_{\text{экв}}(B)B] &= c[f_{\text{экв}}(A)A] V(A)/V(B); \\ T(A) V(A)/M[f_{\text{экв}}(A)A] &= T(B) V(B) / \{M[f_{\text{экв}}(B)B]\}; \\ T(B) &= T(A) V(A) M[f_{\text{экв}}(B)B] / \{V(B) M[f_{\text{экв}}(A)A]\}; \\ T(B) &= c[f_{\text{экв}}(B)B] M[f_{\text{экв}}(B)B] / 1000. \end{aligned}$$

Например, при стандартизации ~0,1н-го раствора HCl по раствору первичного стандарта $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($c^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) = = 0,09785 моль-экв/л и T = 0,01866 г/мл) на титрование трех аликвот-

ных частей (10 мл) раствора тетрабората натрия израсходовано раствора HCl: 10,17; 10,15; 10,15 мл. $\bar{V}(\text{HCl}) = 10,16$ мл. Тогда

$$c(\text{HCl}) = c(\text{}^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / \bar{V}(\text{HCl}) = \\ = 0,09785 \cdot 10 / 10,16 = 0,09631;$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) M(\text{}^{1/1}\text{HCl})}{[\bar{V}(\text{HCl}) M(\text{}^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})]} = \\ = 0,01866 \cdot 10 \cdot 36,46 / (10,16 \cdot 190,7) = 0,03511;$$

$$T(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) M(\text{}^{1/1}\text{HCl}) / 1000 = 0,09631 \cdot 36,46 / 1000 = 0,003511.$$

12.8.4. Общие указания по выполнению титриметрических определений

1. Для получения правильных результатов титриметрических определений необходимо пунктуально соблюдать соответствующую методику, пользоваться реактивами квалификации не ниже ЧДА и стандартной мерной посудой, строго соблюдать правила измерения массы и объемов.

2. В процессе выполнения практических работ по курсу химических методов анализа необходимо отработать технику эксперимента до навыка.

3. При установке титра растворов, а также при определении содержания заданного компонента необходимо получить, по крайней мере, три сходящихся результата титрования, т. е. различающихся не более чем на 0,05 мл (0,1–0,2%).

4. При индикаторном определении конечной точки титрования выбранный индикатор следует добавлять в колбу для титрования в количестве, позволяющем четко фиксировать изменение окраски титруемого раствора. Это количество должно быть по возможности мало, так как индикатор – не индифферентное вещество, на его превращение расходуется титрант. Для всех параллельных титрований следует брать одно и то же количество индикатора и титровать до одного и того же цвета. Чтобы точнее определить конец титрования, сравнивают цвет титруемого раствора с цветом раствора-свидетеля.

Раствор-свидетель готовят следующим образом: наливают в титровальную колбу дистиллированную воду, объем которой равен суммарному объему аликвотной части анализируемого раствора и расходуемого титранта, добавляют столько же индикатора, как и при титровании, и 1–2 капли раствора титранта.

Цвет титруемого раствора лучше всего наблюдать на белом фоне.

5. Скорость выливания раствора из пипетки и бюретки должна быть всегда одинакова, так как раствор, равномерно смачивая стенки, постепенно стекает вниз. Этим может быть обусловлена значительная «погрешность натекания» при измерении объема. В конце титрования его темп должен быть снижен – нужно некоторое время для завершения реакции как с титруемым компонентом, так и с индикатором.

6. Концентрация стандартных растворов изменяется при хранении, поэтому периодически ее нужно проверять.

7. Все емкости с титрованными растворами должны иметь четкую надпись с указанием вещества, концентрации и даты приготовления.

8. Все результаты измерений следует сразу записывать в рабочий журнал, запись на всевозможных черновиках – обычная причина погрешностей. Порядок заполнения журнала: дата, название работы, сущность определения, уравнения реакций, методика определения, расчетные формулы, необходимые предварительные расчеты, экспериментальные данные, вычисления результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов.

Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 351 с.

Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.

Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: в 2 кн. / пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. – М.: Химия, 1978. Кн. 1 – 816 с.; Кн. 2 – 815 с.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. Изд. 2-е / пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. – М.: Химия, 1979. – 624 с.

МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

13.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

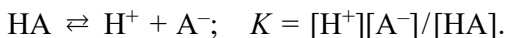
13.1.1. Теории кислот и оснований

Представление о кислотах и основаниях как о своеобразном типе соединений существовало задолго до того, как Роберт Бойль в XVII в. впервые систематизировал их свойства. До начала XIX в. широким признанием пользовалась кислородная теория Лавуазье (1789 г.). Согласно этой теории, неметаллические элементы при сгорании превращались в кислоты, т. е. в оксиды: CO_2 , P_2O_5 и др. Это привело ученого к выводу, что свойства, характерные для кислоты, следует приписать имеющемуся в ней кислороду. Дэви (1816 г.) после открытия им бескислородных кислот, содержащих водород, которые Гей-Люссаком были названы «водородными кислотами», высказал мысль, что носителем кислых свойств является водород. Либих показал, что носителем кислых свойств является только тот водород, который способен замещаться на металлы.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.) дала ему возможность создать модель кислоты, которая была первым приближением к современным взглядам на кислоты и основания. Согласно этой модели, кислотой считалось любое водородсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы водорода, а основанием – любое гидроксилсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы гидроксида. Процесс нейтрализации кислоты основанием изображали посредством реакции:



Благодаря теории Аррениуса стали понятны многие стороны поведения кислот и оснований и впервые были определены силы кислот и оснований посредством количественной оценки равновесного процесса



Одним из наиболее убедительных доказательств соответствия модели Аррениуса опыту оказались каталитические свойства кислот. Теория электролитической диссоциации связала эти свойства с концентрацией ионов водорода.

Несмотря на очевидный успех теории Аррениуса, все же скоро обнаружилась и ее ограниченность, так как она применима только к водным растворам. Другая слабая сторона теории состояла в том, что понятие «основание» распространялось только на соединения, содержащие гидроксильные группы, хотя, например, раствор аммиака в ацетоне также является основанием, но ион гидроксила в растворе отсутствует. Кроме того, нельзя было ограничивать понятие кислоты веществами, содержащими водород. Изучение реакций в неводных средах привело к разработке большого количества новых кислотно-основных теорий.

В дальнейшем развитие химической науки, в том числе и теории растворов, привело к расширению представлений о кислотах и основаниях, которые сформулированы в теории сольвосистем Франклина (1905 г.), протонной теории Брёнстеда–Лоури (1923 г.), электронной теории Льюиса (1923 г.) и теории Усановича (1939 г.).

Эти новые представления, с одной стороны, значительно расширяют круг веществ, участвующих в кислотно-основных взаимодействиях, а с другой стороны, ограничивают рассмотрение вопросов кислотно-основного взаимодействия только с какой-либо одной принципиальной позиции. Поэтому при изучении кислотно-основного взаимодействия следует пользоваться положениями разных теорий кислот и оснований.

Современные представления о кислотах и основаниях являются результатом закономерного исторического развития теоретической и экспериментальной химии, а все возрастающее число экспериментальных данных привело к убеждению, что кислотно-основные взаимодействия гораздо более широко распространены, чем это было принято считать. Также очевидно, что проявление веществом того или иного кислотно-основного свойства и его интенсивность зависят от условий и определенных свойств растворителя и взаимодействующих веществ.

Кислотно-основное взаимодействие и его количественная оценка наиболее полно описываются двумя взаимодополняющими друг друга теориями:

- 1) теорией Брёнстеда–Лоури для водородных кислот, для которых количественную оценку кислотно-основного взаимодействия разработали Шатенштейн и Измайлов (1949 г.);

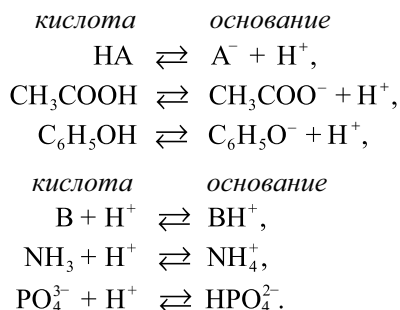
- 2) теорией Льюиса для кислот, не содержащих протонов, для которых количественную оценку кислотно-основного взаимодействия разработали Пирсон (1963 г.) и другие ученые.

Для аналитической химии теория кислот и оснований имеет первостепенное значение хотя бы уже потому, что титриметрическое определение кислот и оснований является одной из наиболее часто встречающихся аналитических задач. Знание теоретических основ кислотно-основного взаимодействия облегчает выбор оптимальных условий

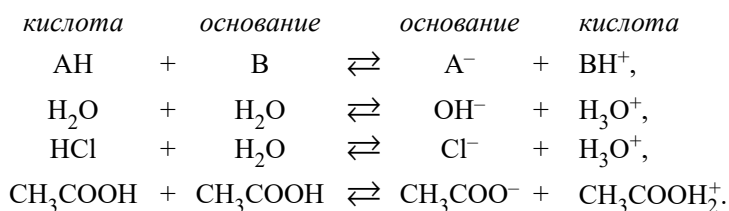
титрования кислот, оснований и их смесей (выбор растворителя, титранта, метода и средства фиксирования конца титрования и т. д.), а также позволяет дать количественную оценку процессов кислотно-основного взаимодействия. Однако значение теории кислот и оснований отнюдь не ограничивается сферой интересов метода кислотно-основного титрования и аналитической химии. Достаточно отметить, что одним из важнейших условий протекания реакций обмена, окисления–восстановления, комплексообразования, катализа в живой и неживой природе является кислотность среды. Таким образом, теория кислот и оснований имеет большое значение не только для аналитической химии, но и для многих других разделов химии.

13.1.2. Протонная теория Брэнстеда–Лоури

Брэнстед и Лоури (1923 г.) независимо друг от друга предложили считать кислотой вещество, способное отдавать протоны (донор протонов), а основанием – вещество, способное принимать протоны (акцептор протонов):

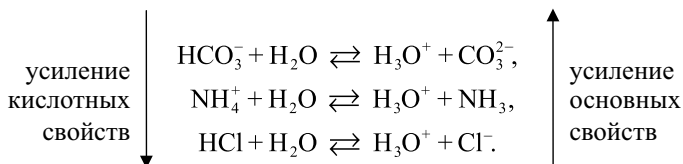


По Брэнстеду–Лоури потеря протона кислотой приводит к образованию соответствующего основания, которое называют *сопряженным с исходной кислотой*. Присоединение протона к любому основанию приводит к образованию кислоты, *сопряженной с первоначальным основанием*. Следовательно, взаимодействие кислоты и основания не приводит к «нейтрализации» – во всех случаях образуются новые кислота и основание:

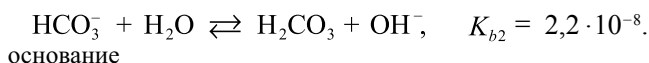
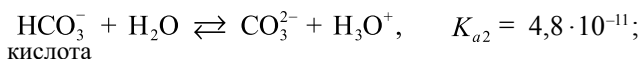


Соединение может проявлять кислотные свойства, только передавая протон другому соединению, обладающему бóльшим сродством к протону, чем основание, с которым протон связан.

Кислотой могут быть нейтральная молекула (HCl , H_3PO_4), анион (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^-) или катион (H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Их называют *H-кислотами*. Все они могут отдавать протон растворителю или протоноакцепторному основанию. В воде, в частности, образуется ион гидроксония, в общем случае – ониевый ион:



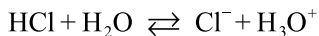
Соединения, которые могут быть как донором протонов, так и акцептором протонов, называют *амфипротными*. Так, H_2O является одновременно сопряженным основанием по отношению к кислоте H_3O^+ и сопряженной кислотой по отношению к основанию OH^- . Амфипротность в воде проявляют также анионы, получающиеся в результате диссоциации полипротонных кислот:



Так как константа равновесия второй реакции больше первой, водный раствор NaHCO_3 имеет $\text{pH} > 7,0$.

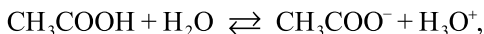
Сила кислоты в водном растворе определяется тем, насколько полно она будет отдавать протоны молекулам воды, а сила основания – насколько полно оно принимает протоны молекул воды, и оценивается константой равновесия реакции переноса протона между ними и молекулой растворителя. Чем больше константа равновесия, тем больше сила кислоты или основания. Константу равновесия обозначают для кислоты K_a , для оснований – K_b .

Хлороводород в воде



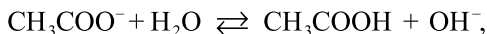
является сильной кислотой, так как передача протонов от HCl к H_2O происходит гораздо интенсивнее, чем присоединение Cl^- к H_3O^+ ; равновесие реакции сильно смещено вправо, $K_a \gg 1$. Сильными в воде являются следующие кислоты: HClO_4 , H_2SO_4 , HI , HNO_3 , HBr , HBF_4 .

У слабой кислоты протонодонорная способность гораздо слабее, чем у ионов гидроксония, и K_a мала:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Сопряженное с уксусной кислотой основание – ацетат-ион – принимает протон молекулы воды:

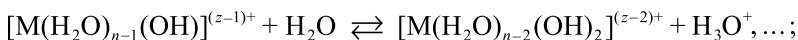


$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

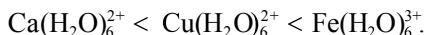
Для любой сопряженной кислотно-основной пары в водном растворе справедливо выражение

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Гидратированные ионы металлов также можно рассматривать как кислоты:



процесс идет вплоть до выпадения в осадок $\text{M}(\text{OH})_z$. При этом чем больше плотность заряда на ионе металла (отношение заряда иона к его радиусу), тем полнее протекает эта реакция, тем больше сила соответствующей кислоты. Например, она увеличивается в ряду следующих аквакомплексов:



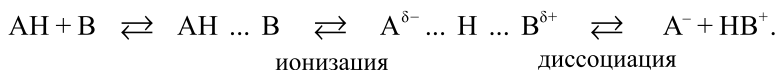
Буферные растворы, если применить к ним понятие сопряженной кислотно-основной пары, представляют собой растворы, состоящие из слабой кислоты и сопряженного с ней основания, например формиатный буфер: HCOOH (кислота) + HCOONa (сопряженное основание), фосфатный буфер NaH_2PO_4 (кислота) + Na_2HPO_4 (сопряженное основание).

В аналитической химии наиболее применима теория протолитического равновесия для систем с участием водородных кислот (Н-кислот).

Главный вывод из концепции Брэнстеда–Лоури: *способность соединения реагировать в качестве кислоты или основания является функциональной характеристикой вещества, а не его абсолютным свойством*. Эта теория действительна лишь для протонсодержащих растворителей и исключает из круга кислотно-основных взаимодействий реакции с участием апротонных (не содержащих водорода) кислот.

13.1.3. Кисотно-основное взаимодействие и количественная оценка кислотности и основности

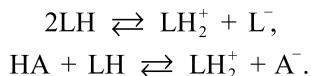
Шатенштейн и Измайлов (1949 г.) показали, что реакции между кислотами и основаниями на стадии диссоциации протекают значительно сложнее, чем это следует из теории Брёнстеда. Сначала образуется молекулярное соединение благодаря водородной связи между атомом водорода кислоты и электроотрицательным атомом основания, затем следует ионизация и диссоциация:



Сила водородсодержащих кислот определяется их протонодонорной способностью, а сила оснований – их протоноакцепторной способностью. Строго говоря, вещество нельзя отнести только к кислотам или основаниям. Можно лишь говорить, какие функции выполняет то или иное вещество в данном кислотно-основном процессе. В зависимости от свойств растворителя вещество может проявлять или кислотные, или основные свойства.

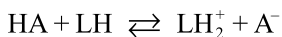
При растворении кислоты НА в растворителе, способном к автопротолизу, имеются две возможности для протонного переноса:

- 1) между молекулами растворителя;
- 2) между кислотой и растворителем:



Если энергия, требуемая для второй реакции, меньше, чем для первой, то молекула НА будет вести себя как кислота, в противоположном случае концентрация катионов растворителя ЛН_2^+ не увеличивается и, следовательно, кислотный характер вещества не проявляется.

Константа равновесия реакции



может быть выражена следующим образом:

$$K^T = a(\text{ЛН}_2^+)a(\text{А}^-)/(a(\text{НА})a(\text{ЛН}))$$

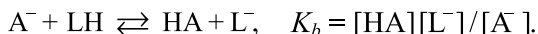
или

$$K_a = [\text{ЛН}_2^+][\text{А}^-]/[\text{НА}][\text{ЛН}],$$

а так как принимается, что $a(\text{ЛН}) = 1$ и $[\text{ЛН}] = 1$, то константа кислотности равна:

$$K_a^T = a(\text{ЛН}_2^+)a(\text{А}^-)/a(\text{НА}) \quad \text{или} \quad K_a = [\text{ЛН}_2^+][\text{А}^-]/[\text{НА}].$$

В случае заряженного акцептора – основания A^- – с протонодонорной молекулой LH устанавливается следующее равновесие:



Тогда произведение констант кислотности и основности для сопряженных кислотно-основных систем в амфипротном растворителе есть константа автопротолиза:

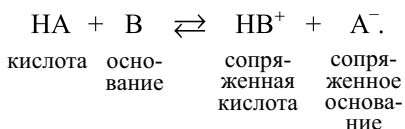
$$K_s = K_a K_b = [LH_2^+][L^-], \quad pK_s = pK_a + pK_b. \quad (13.1)$$

Для воды $pK_W = pK_a + pK_b = 14$.

Уравнение (13.1) иллюстрирует зависимость констант кислотности и основности от способности растворителя к автопротолизу. В случае инертных апротонных растворителей приведенные соотношения, естественно, не выполняются.

13.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях кислотно-основного взаимодействия, которое в общем виде можно представить как



В результате взаимодействия растворов сильных кислот и оснований раствор становится нейтральным, поэтому метод кислотно-основного титрования иногда называют *методом нейтрализации*. Метод кислотно-основного титрования в водной среде позволяет количественно определять многие вещества, при этом прямой метод можно использовать для титрования кислот или оснований, константы диссоциации которых имеют значение не менее 10^{-7} . Использование неводных растворителей в качестве среды для кислотно-основного титрования существенно расширяет возможности метода. Путем подбора растворителя можно менять относительную силу кислот и оснований и тем самым сделать возможным их дифференцированное определение, а также осуществлять прямое определение соединений, титрование которых в водной среде невозможно [$K_a(K_b) \leq 10^{-7}$]. Кроме того, неводные растворители и смешанные растворители на их основе могут быть средой синтеза различных соединений. Это позволяет проводить количественное определение соединений в реакционной среде без их предварительного выделения и контролировать процесс синтеза.

В методе кислотно-основного титрования различают *алкалиметрию* (титрант – стандартный раствор основания) и *ацидиметрию* (титрант – стандартный раствор кислоты). Типичны следующие варианты титрования:

- 1) титрование сильной кислоты сильным основанием;
- 2) титрование сильного основания сильной кислотой;
- 3) титрование слабой кислоты сильным основанием;
- 4) титрование слабого основания сильной кислотой;
- 5) титрование многоосновных кислот или многокислотных оснований;
- 6) титрование смесей кислот или смесей оснований разной силы.

Кривые кислотно-основного титрования позволяют проследить за качественными и количественными изменениями титруемого раствора, подобрать условия определения конкретного вещества и выбрать наиболее подходящий индикатор для фиксирования *точки эквивалентности* (т.е. момента при титровании, в котором добавленное количество титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества). Эти кривые представляют собой зависимость pH раствора от объема добавляемого титранта. Для оценки кислотно-основного равновесия иногда строят логарифмические pH-диаграммы, для чего по оси ординат откладывают значения pH, а в области отрицательных значений оси абсцисс – значения десятичных логарифмов концентраций (рис. 13.1). По логарифмическим диаграммам можно определить равновесные концентрации всех компонентов кислотно-основной системы в зависимости от pH.

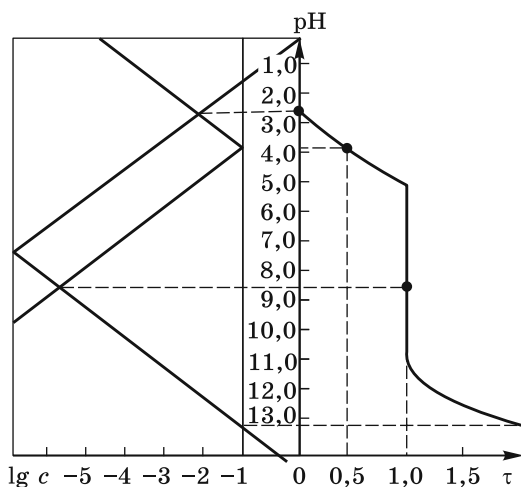


Рис. 13.1. Логарифмическая pH-диаграмма 0,01M-го водного раствора бензойной кислоты ($pK_a = 4,19$). τ – степень оттитровывания

Независимо от варианта титрования при построении кривых рассчитывают рН на четырех этапах:

- 1) до начала титрования;
- 2) титрование до точки эквивалентности (ТЭ);
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) титрование после точки эквивалентности.

Число рассчитываемых на втором этапе точек может быть различным, но, как правило, рассчитывают рН в точках нейтрализации 50% и 99,9% (99,99%) титруемого вещества. На четвертом этапе рассчитывают рН в момент добавления 0,1% (0,01%) избытка титранта. Значение рН, соответствующее нейтрализации 99,9% титруемого вещества, соответствует *началу скачка титрования*, а в момент добавления 0,1% избытка титранта – *концу скачка титрования*. Чем больше скачок титрования, тем точнее можно оттитровать определяемое вещество.

13.2.1. Кривые титрования сильных одноосновных протолитов

До начала титрования (**первый этап**) титруемый раствор содержит только сильную кислоту или сильное основание концентрации $c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]$ или $c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]$; рН раствора сильной кислоты определяется концентрацией ионов водорода, обусловленной диссоциацией сильной кислоты, а также концентрацией ионов водорода, обусловленной диссоциацией воды:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}.$$

В водных растворах сильных кислот $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ пренебрежимо мала и $[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_{\text{HA}} = c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}$; $\text{pH} = -\lg c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}$. В растворах сильных оснований аналогично: $[\text{OH}^-] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}$, $\text{pOH} = -\lg c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}$, $\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{pOH}$.

На **втором этапе** титрования число молей эквивалента титруемого вещества больше числа молей эквивалента титранта: $n[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}] > n[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]$. В процессе титрования до точки эквивалентности титруемый раствор содержит смесь неоттитрованной сильной кислоты (или основания) и соли, образованной катионом сильного основания и анионом сильной кислоты. рН такого раствора определяется концентрацией неоттитрованной сильной кислоты (основания). Значение $[\text{H}^+]$ с учетом разбавления титруемого раствора (за счет добавления титранта) находят по формулам:

$$[\text{H}^+] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{ост}} = \frac{c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA}) - c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B})}{V(\text{HA}) + V(\text{B})},$$

где $V(\text{HA})$ – исходный объем раствора кислоты, мл; $V(\text{B})$ – объем прибавленного раствора титранта, мл.

При титровании раствора сильного основания раствором сильной кислоты

$$[\text{OH}^-] = c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{ост}} = \frac{c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} V(\text{B}) - c[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] V(\text{HA})}{V(\text{B}) + V(\text{HA})},$$

где $V(\text{B})$ – исходный объем раствора основания, мл; $V(\text{HA})$ – объем прибавленного раствора титранта, мл;

$$[\text{H}^+] = K_{\text{W}}(V(\text{B}) + V(\text{HA})) / \{c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} V(\text{B}) - c[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] V(\text{HA})\}.$$

В точке эквивалентности (**третий этап**) в титруемом растворе находится только негидролизующаяся соль $n[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$. pH определяется значением $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ или $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ при титровании сильных оснований:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{W}}} = 10^{-7}, \quad \text{pH} = 7,0.$$

После точки эквивалентности (**четвертый этап**) в титруемом растворе находятся негидролизующаяся соль и избыточное количество титранта – сильного основания или сильной кислоты при титровании сильных оснований $n[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] < n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$. Поэтому $[\text{OH}^-]$ определяется концентрацией основания с учетом разбавления:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{изб}} = \\ &= \{c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B}) - c[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA})\} / (V(\text{B}) + V(\text{HA})), \\ [\text{H}^+] &= K_{\text{W}} / [\text{OH}^-]. \end{aligned}$$

При титровании раствора сильного основания раствором сильной кислоты

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= c[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{изб}} = \\ &= \{c[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] V(\text{HA}) - c[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} V(\text{B})\} / (V(\text{HA}) + V(\text{B})). \end{aligned}$$

Пример 13.1. Постройте кривую титрования 100,00 мл 0,1000М-го раствора HCl 0,2000М-ным раствором NaOH .

► 1-й этап:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1,00.$$

2-й этап: а) оттитрована 50% HCl (т. е. 50 мл). Для нейтрализации 50 мл 0,1000М-го раствора HCl необходим объем 0,2000М-го раствора NaOH, равный

$$V(\text{NaOH}) = 50 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 25 \text{ мл},$$

$$[\text{H}^+] = \{0,1000 \cdot 100,00 - 0,2000 \cdot 25,00\} / (100,00 + 25,00) =$$

$$= 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, \text{ pH} = 2 - \lg 4,00 = 1,39.$$

б) начало скачка титрования – оттитровано 99,9% HCl (т. е. 99,9 мл). Для нейтрализации 99,9 мл 0,1000М-го раствора HCl необходим объем 0,2000М-го раствора NaOH, равный

$$V(\text{NaOH}) = 99,9 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 49,95 \text{ мл},$$

$$[\text{H}^+] = \{0,1000 \cdot 100,00 - 0,2000 \cdot 49,95\} / (100,00 + 49,95) =$$

$$= 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \text{ pH} = 5 - \lg 6,66 = 4,17.$$

3-й этап: оттитровано 100% HCl (т. е. 100 мл). Для нейтрализации 100 мл 0,1000М-го раствора HCl необходим объем 0,2000М-го раствора NaOH, равный

$$V(\text{NaOH}) = 100 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 50 \text{ мл},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}, \text{ pH} = 7,00.$$

4-й этап: конец скачка титрования – добавлено 0,1% избытка раствора NaOH, т. е. $50 \cdot 0,1 / 100 = 0,05$ мл. Тогда

$$[\text{OH}^-] = 0,05 \cdot 0,2000 / (100,00 + 50,05) = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 6,66 = 4,17; \text{ pH} = 14,00 - 4,17 = 9,83.$$

Расчетные данные сведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1. Данные для расчета кривой титрования раствора HCl раствором NaOH

Оттитровано 0,1000М-го раствора HCl, %	Прибавлено 0,2000М-го раствора NaOH, мл	Объем раствора в колбе для титрования, мл	Качественный состав раствора в колбе для титрования	pH
0	0	100,00	HCl	1,00
50,0	25,0	125,00	HCl _{ост} + NaCl	1,39
99,9	49,95	149,95	— " —	4,17
100,00	50,00	150,00	NaCl	7,00
100,1	50,05	150,05	NaOH _{изб} + NaCl	9,83

Кривые титрования сильных одноосновных протолитов характеризуются большим скачком титрования (5–6 единиц рН), а также совпадением точки эквивалентности ТЭ с точкой нейтральности ТН* (рис. 13.2, 13.3). Кривые симметричны относительно ТН.

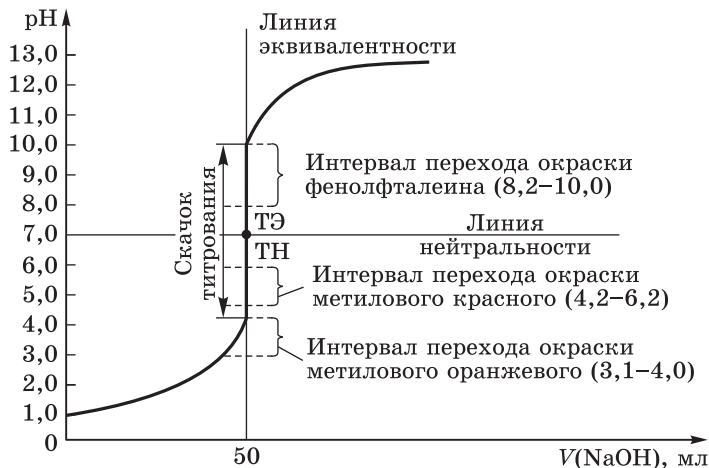


Рис. 13.2. Кривая титрования 0,1000М-го раствора HCl 0,2000М-ным раствором NaOH

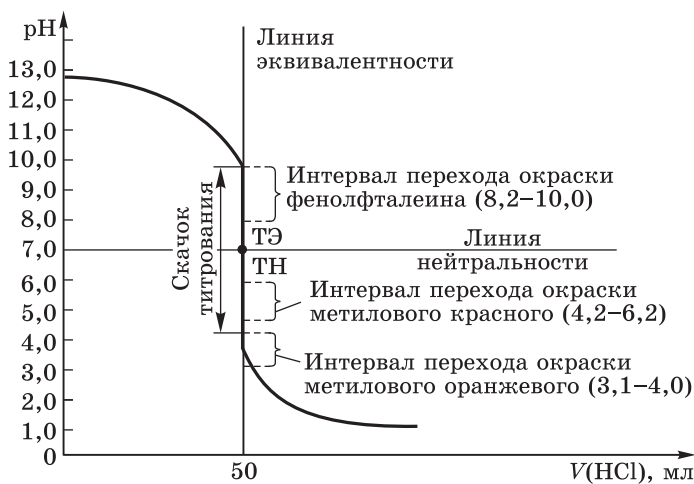
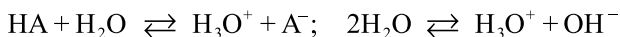


Рис. 13.3. Кривая титрования 0,1000М-го раствора NaOH 0,2000М-ным раствором HCl

* ТН – точка на кривой титрования, в которой $\text{pH} = 7,0$.

13.2.2. Кривые титрования слабых одноосновных протолитов

До начала титрования (**первый этап**) раствор содержит только слабую кислоту или слабое основание концентрации $c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]$ или $c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}]$. В водном растворе слабой кислоты устанавливаются равновесия:



$$\text{и } [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}.$$

В присутствии кислоты HA ($K_a > K_a(\text{H}_2\text{O})$) диссоциация воды подавлена, поэтому $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ можно пренебречь. Тогда

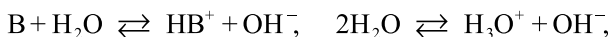
$$[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_{\text{HA}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+]_{\text{HA}} = [\text{A}^-],$$

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = [\text{H}^+]^2 / [\text{HA}]$$

$$\text{и } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HA}]}.$$

Если $[\text{H}^+]$ составляет не более 5% $c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]$, можно принять $[\text{HA}] \approx c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}$, тогда $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}}$.

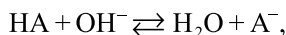
Для водного раствора слабого основания В соответственно:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}},$$

$$[\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_b c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}}.$$

На **втором этапе** титрования число молей эквивалента титруемого вещества больше числа молей эквивалента титранта: $n[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}] > n[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}]$. В процессе титрования протекает реакция



образуется соль слабой кислоты и сильного основания (A^- – анионное основание) в количестве, эквивалентном количеству добавленного титранта (раствора сильного основания):

$$[\text{A}^-] = c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{A}^-)\text{A}^-] = c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B}) / (V(\text{HA}) + V(\text{B}))$$

(с учетом разбавления).

Кроме того, в растворе остается определенное количество не нейтрализованной слабой кислоты:

$$[\text{HA}]_{\text{ост}} = c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{ост}} =$$

$$= \{c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA}) - c[f_{\text{ЭКВ}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B})\} / (V(\text{HA}) + V(\text{B})),$$

где $V(\text{HA})$ – исходный объем раствора кислоты, мл; $V(\text{B})$ – объем при добавленного раствора титранта, мл.

Таким образом, в каждый момент титрования, вплоть до точки эквивалентности, в растворе находятся слабая кислота и ее соль, т. е. буферный раствор. Подставляя выражения для нахождения $c[f_{\text{экв}}(A^-)A^-]$ и $c[f_{\text{экв}}(HA)HA]_{\text{ост}}$ в формулу для вычисления $[H^+]$ буферного раствора [см. выражение (2.24)], получим:

$$[H^+] = K_a \{c[f_{\text{экв}}(HA)HA]_{\text{исх}} V(HA) - c[f_{\text{экв}}(B)B] V(B)\} / \{c[f_{\text{экв}}(B)B] V(B)\}.$$

Соответственно, при титровании раствора слабого основания B сильной кислотой образуется соль сильной кислоты и слабого основания (BH^+ , катионная кислота) в количестве, эквивалентном количеству добавленного титранта (раствора кислоты):

$$[BH^+] = c[f_{\text{экв}}(BH^+)(BH^+)] = c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA) / (V(B) + V(HA)).$$

Кроме того, в растворе остается определенное количество не нейтрализованного слабого основания:

$$\begin{aligned} [B]_{\text{ост}} &= c[f_{\text{экв}}(B)B]_{\text{ост}} = \\ &= \{c[f_{\text{экв}}(B)B]_{\text{исх}} V(B) - c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA)\} / (V(B) + V(HA)). \end{aligned}$$

В результате в растворе в каждый момент титрования находятся слабое основание и его соль, т. е. буферный раствор. Тогда

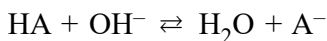
$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{K_b \{c[f_{\text{экв}}(B)B]_{\text{исх}} V(B) - c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA)\}}{c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA)}, \\ [H^+] &= \frac{K_w c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA)}{K_b \{c[f_{\text{экв}}(B)B]_{\text{исх}} V(B) - c[f_{\text{экв}}(HA)HA] V(HA)\}}, \end{aligned}$$

где $V(B)$ – исходный раствор основания, мл; $V(HA)$ – объем прибавленного раствора титранта (кислота), мл.

В точке эквивалентности (**третий этап**)

$$n[f_{\text{экв}}(HA)HA] = n[f_{\text{экв}}(B)B].$$

В результате реакции



образуется соль A^- слабой кислоты и сильного основания, гидролизующаяся по аниону. Для таких солей

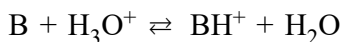
$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_w c[f_{\text{экв}}(A^-)A^-] / K_a}, \\ [A^-] &= c[f_{\text{экв}}(A^-)A^-] = c[f_{\text{экв}}(HA)HA]_{\text{исх}} V(HA) / (V(HA) + V(B)) = \\ &= c[f_{\text{экв}}(B)B]_{\text{исх}} V(B) / (V(HA) + V(B)). \end{aligned}$$

Тогда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_W c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA}) / [K_a (V(\text{HA}) + V(\text{B}))]},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_W K_a (V(\text{HA}) + V(\text{B})) / \{c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA})\}}.$$

Соответственно, при титровании раствора слабого основания В сильной кислотой в точке эквивалентности в результате реакции



в растворе образуется соль BH^+ сильной кислоты и слабого основания, гидролизующаяся по катиону. Тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_W c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} V(\text{B}) / K_b (V(\text{B}) + V(\text{HA}))}.$$

При титровании слабой кислоты раствором сильного основания после точки эквивалентности (**четвертый этап**), когда

$$n[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}] < n[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}],$$

в растворе находятся соль и избыток титранта:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{B}} + [\text{OH}^-]_{\text{A}^-}; [\text{OH}^-]_{\text{A}^-} \text{ можно не учитывать.}$$

Тогда с учетом разбавления

$$[\text{OH}^-] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{изб}} =$$

$$= \{c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B}) - c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA})\} / (V(\text{HA}) + V(\text{B})),$$

$$[\text{H}^+] = K_W (V(\text{HA}) + V(\text{B})) / \{c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}] V(\text{B}) - c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}} V(\text{HA})\}.$$

При титровании слабого основания сильной кислотой после точки эквивалентности в растворе находится избыточное количество сильной кислоты, поэтому $[\text{H}^+]_{\text{BH}^+}$ можно пренебречь:

$$[\text{H}^+] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{изб}} =$$

$$= \{c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA})\text{HA}] V(\text{HA}) - c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} V(\text{B})\} / (V(\text{B}) + V(\text{HA})).$$

Пример 13.2. Постройте кривую титрования 100,00 мл 0,1000М-го раствора CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,2000М-ным раствором NaOH .

► 1-й этап (до начала титрования):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 3 - \lg 1,31 = 2,88.$$

2-й этап: а) оттитровано 50% CH_3COOH (т. е. 50 мл).

Для нейтрализации 50 мл 0,1000М-го раствора CH_3COOH необходим объем 0,2000М-го раствора NaOH , равный:

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &= 50 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 25 \text{ мл}, \\ [\text{H}^+] &= 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 \cdot 0,1000 - 25,00 \cdot 0,2000) / (0,2000 \cdot 25,00) = \\ &= 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\ \text{pH} &= 5 - \lg 1,74 = 4,76. \end{aligned}$$

б) начало скачка титрования – оттитровано 99,9% CH_3COOH (т. е. 99,9 мл).

Для нейтрализации 99,9 мл 0,1000М-го раствора CH_3COOH необходим следующий объем 0,2000М-го раствора NaOH :

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &= 99,9 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 49,95 \text{ мл}, \\ [\text{H}^+] &= 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 \cdot 0,1000 - 49,95 \cdot 0,2000) / (0,2000 \cdot 49,95) = \\ &= 0,17 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \\ \text{pH} &= 7 - \lg 0,17 = 7,77. \end{aligned}$$

3-й этап: оттитровано 100% CH_3COOH (т. е. 100 мл). Для нейтрализации 100 мл 0,1000М-го раствора CH_3COOH необходим объем 0,2000М-го раствора NaOH , равный

$$\begin{aligned} V(\text{NaOH}) &= 100 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 50 \text{ мл}, \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 + 50,00) / (0,1000 \cdot 100,00)} = \\ &= 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}, \\ \text{pH} &= 9 - \lg 1,61 = 8,80. \end{aligned}$$

4-й этап: конец скачка титрования – добавлено 0,1% избытка раствора NaOH , т. е. $50 \cdot 0,1 / 100 = 0,05$ мл. Тогда

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0,05 \cdot 0,2000 / (100,00 + 50,05) = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\ \text{pOH} &= 5 - \lg 6,66 = 4,17; \quad \text{pH} = 14,00 - 4,17 = 9,83. \end{aligned}$$

Расчетные данные сведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2. Данные для расчета кривой титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH

Оттитровано 0,1000М-го раствора CH_3COOH , %	Прибавлено 0,2000М-го раствора NaOH , мл	Объем раствора в колбе для титрования, мл	Качественный состав раствора в колбе для титрования	pH
0	0	100,00	CH_3COOH	2,88
50,0	25,00	125,00	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{изб}} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,76
99,9	49,95	149,95	— " —	7,77
100,0	50,00	150,00	CH_3COONa	8,80
100,1	50,05	150,05	$\text{NaOH}_{\text{изб}} + \text{CH}_3\text{COONa}$	9,83

Кривые титрования слабых одноосновных кислот (однокислотных оснований) растворами сильных оснований (сильных кислот) характеризуются:

- небольшим скачком титрования (2–3 единицы pH);
- несовпадением ТЭ и ТН;
- равенством $[H^+] = K_a$ и, соответственно, $[OH^-] = K_b$ в момент нейтрализации 50% титруемого компонента, так как в этот момент концентрации кислоты и соли (или, соответственно, основания и соли), находящихся в растворе, равны;
- и, часто, наличием треугольника, образующегося в результате пересечения кривой титрования, линии нейтральности и линии эквивалентности (рис. 13.4, 13.5).

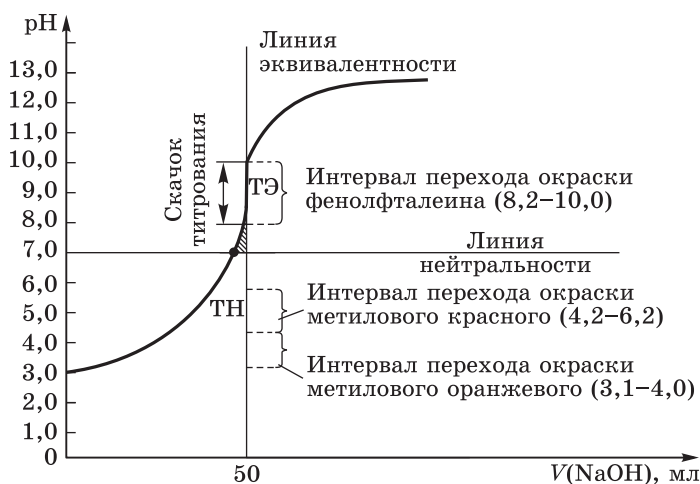


Рис. 13.4. Кривая титрования 0,1000М-го раствора CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,2000М-ным раствором $NaOH$

13.2.3. Кривые титрования смесей кислот (оснований)

Раздельное титрование смеси кислот (оснований) в воде возможно, если отношение их констант диссоциации не меньше 10^4 (константы диссоциации титруемых кислот (оснований) должны быть не менее 10^{-7}). При этих условиях сначала титруется более сильная кислота, а затем – более слабая. Это можно показать на примере простого расчета.

Предположим, что начальные концентрации двух кислот $[HA_1] = [HA_2] = 10^{-1}$ моль/л, $K_{a1} > K_{a2}$. Кислота HA_2 должна вступить в реакцию титрования только после того, как будет оттитрована практиче-

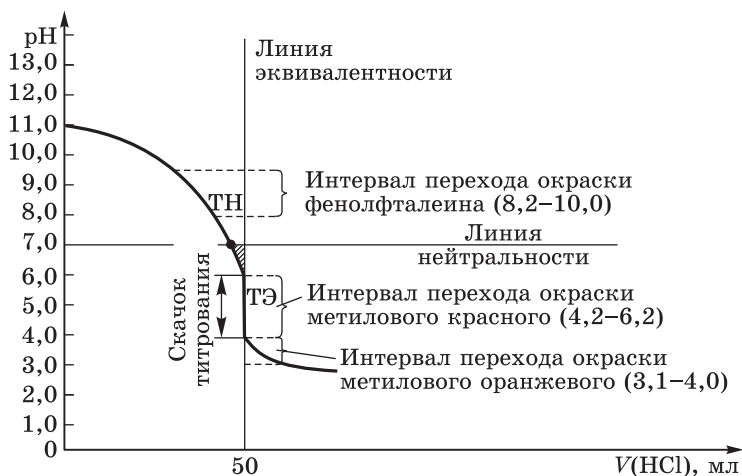


Рис. 13.5. Кривая титрования 0,1000М-го водного раствора аммиака ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$) 0,2000М-ным раствором HCl

ски вся более сильная кислота HA_1 , т. е. концентрация HA_1 понизится до 10^{-5} моль/л. Тогда в момент, когда начнет оттитровываться кислота HA_2 , концентрации кислот будут: $[\text{HA}_1] = 10^{-5}$ моль/л и $[\text{HA}_2] = 10^{-1}$ моль/л. Выразим концентрацию ионов водорода в этот момент через K_{a1} и K_{a2} :

$$[\text{H}^+] = K_{a1} [\text{HA}_1]/[\text{A}_1]; \quad [\text{H}^+] = K_{a2} [\text{HA}_2]/[\text{A}_2]$$

и, приравнивая их, получим:

$$K_{a1}/K_{a2} = [\text{HA}_2]/[\text{HA}_1] = 10^{-1}/10^{-5} = 10^4.$$

На кривой титрования будет наблюдаться соответствующее число скачков pH. При соотношении констант меньше 10^4 на кривой титрования наблюдается один скачок (рис. 13.6).

Рассмотрим расчет кривой титрования смеси двух слабых одноосновных кислот HA_1 и HA_2 разной силы ($K_{a1} > K_{a2}$) с одинаковой

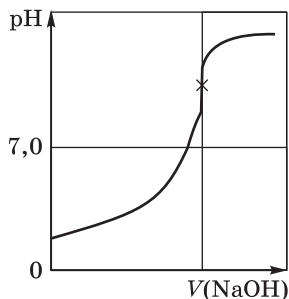
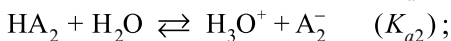
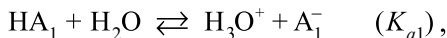


Рис. 13.6. Кривая титрования смеси 0,1М-ной молочной ($K_{a1} = 1,40 \cdot 10^{-4}$) и уксусной ($K_{a2} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) кислот 0,1М-ным раствором NaOH ($K_{a1}:K_{a2} < 10^4$)

начальной концентрации. Диссоциация каждой кислоты в воде протекает в соответствии с уравнениями:



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_1^-]/[\text{HA}_1], \quad K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_2^-]/[\text{HA}_2].$$

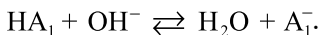
До начала титрования (**первый этап**):

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}_1} + [\text{H}^+]_{\text{HA}_2} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}},$$

однако pH раствора определяется диссоциацией более сильной из двух кислот, например HA_1 , подавляющей диссоциацию более слабой кислоты и воды. Расчет в этом случае проводят так же, как для раствора одной слабой кислоты (HA_1):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1]}.$$

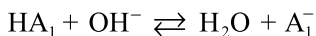
В процессе титрования (**второй этап**) до первой точки эквивалентности сначала титруется только более сильная кислота HA_1 . Неоттитрованная часть кислоты HA_1 и соль, образующаяся при нейтрализации кислоты, образуют буферный раствор:



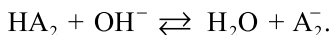
Тогда

$$[\text{H}^+] = K_{a1} c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1]_{\text{ост}} / c [f_{\text{эКВ}}(\text{A}_1^-)\text{A}_1^-].$$

К первой точке эквивалентности (**третий этап**) практически полностью прошла реакция



с образованием соли A_1^- . Однако в момент, когда $[\text{H}^+]_{\text{HA}_1}$ станет равной $[\text{H}^+]_{\text{HA}_2}$, начнет титроваться кислота HA_2 с образованием соли A_2^- :



Полнота оттитровывания кислоты HA_1 к этому моменту тем больше, чем больше отношение $K_{a1}:K_{a2}$. Если общий расход титранта принять за 100%, то на реакцию титрования HA_1 затрачивается $x\%$, а на частичное титрование HA_2 затрачивается $(100 - x)\%$.

Тогда

$$[\text{A}_1^-] = (x/100) c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1] \text{ и}$$

$$[\text{A}_2^-] = [(100 - x)/100] c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2];$$

$$[\text{HA}_1] + [\text{A}_1^-] = c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1];$$

$$[\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] = c [f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2];$$

$$[\text{HA}_1] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1] (100 - x)/100;$$

$$[\text{HA}_2] = x c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2]/100.$$

Из выражений для констант диссоциации кислот HA_1 и HA_2 следует:

$$[\text{H}^+] = K_{a1} [\text{HA}_1]/[\text{A}_1^-] \text{ и } [\text{H}^+] = K_{a2} [\text{HA}_2]/[\text{A}_2^-].$$

Перемножив эти выражения, получим:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} K_{a2} [\text{HA}_1] [\text{HA}_2] / ([\text{A}_1^-] [\text{A}_2^-]).$$

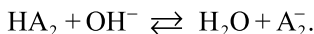
Подставляя в это уравнение выражения $[\text{HA}_1]$, $[\text{HA}_2]$, $[\text{A}_1^-]$ и $[\text{A}_2^-]$, полученные выше, имеем:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{100 c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1] (100 - x) c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2] 100 x}{x c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_1)\text{HA}_1] 100 \cdot 100 (100 - x) c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2]} K_{a1} K_{a2},$$

т. е. в первой точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}; \quad \text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2.$$

Дальнейшее прибавление раствора сильного основания после первой точки эквивалентности (**четвертый этап**) приводит к образованию нового буферного раствора, состоящего из неоттитрованной части кислоты HA_2 и соли, образующейся в результате реакции



Тогда

$$[\text{H}^+] = K_{a2} c[f_{\text{эКВ}}(\text{HA}_2)\text{HA}_2]_{\text{ост}} / c[f_{\text{эКВ}}(\text{A}_2^-)\text{A}_2^-].$$

Во второй точке эквивалентности практически полностью оттитрована кислота HA_2 с образованием соли A_2^- , гидролизующейся по аниону (**пятый этап**). Для таких солей

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{W}} K_{a2} / c[f_{\text{эКВ}}(\text{A}_2^-)\text{A}_2^-]}.$$

При титровании после второй точки эквивалентности (**шестой этап**) pH раствора определяется концентрацией избытка прибавленного раствора титранта (раствора сильного основания):

$$[\text{OH}^-] = c[f_{\text{эКВ}}(\text{B})\text{B}]_{\text{изб}}; \quad [\text{H}^+] = K_{\text{W}} / [\text{OH}^-].$$

Все расчеты обычно проводят с учетом разбавления титруемого раствора. При расчете pH вблизи первой точки эквивалентности (в пределах скачка титрования) необходимо учитывать факт совместного титрования двух кислот в этой области.

Аналогичные рассуждения могут быть применены и при построении кривых титрования смесей слабых оснований.

При построении кривой титрования смеси сильной и слабой одноосновных кислот (или, соответственно, оснований) с одинаковой начальной концентрацией до начала титрования и в процессе титрования до первой точки эквивалентности сильная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты, поэтому можно принять, что $[H^+]$ раствора равна концентрации сильной кислоты. Таким образом, расчет и построение участка кривой до первой точки эквивалентности аналогичны случаю титрования индивидуального раствора сильной кислоты. В первой точке эквивалентности в растворе находятся негидролизующая соль и слабая кислота, поэтому далее $[H^+]$ вычисляют как в случае титрования слабой одноосновной кислоты. На кривой титрования смеси сильной и слабой одноосновных кислот величина первого скачка, соответствующего титрованию сильной кислоты, меньше, чем в случае титрования индивидуальной сильной кислоты. Это объясняется, во-первых, наличием в растворе в первой точке эквивалентности слабой кислоты, что дает $pH < 7,0$; во-вторых, образованием буферного раствора при добавлении первых порций сильного основания после первой точки эквивалентности, что обуславливает более низкие значения pH в конце скачка титрования по сравнению со случаем титрования индивидуальной сильной кислоты.

Раздельное титрование смеси сильной и слабой кислот (оснований) возможно при условии, что константа диссоциации слабой кислоты (основания) находится в пределах 10^{-7} – 10^{-4} (рис. 13.7).

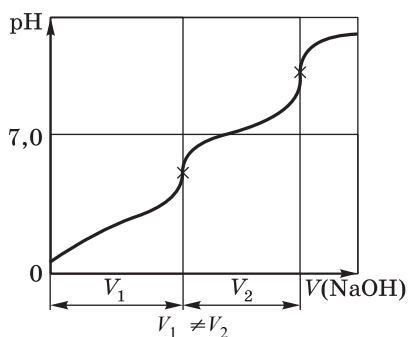
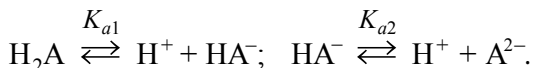


Рис. 13.7. Кривая титрования смеси 0,1М-го раствора HCl и 0,1М-го раствора CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,1М-ным раствором $NaOH$. V_1 и V_2 — объемы раствора $NaOH$, израсходованного на титрование кислот

13.2.4. Кривые титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований

Диссоциация многоосновных кислот (многокислотных оснований) в водном растворе протекает ступенчато, каждая из ступеней характеризуется своей константой диссоциации.

Для двухосновной кислоты H_2A , например,



Если отношение $K_{a1}:K_{a2} \geq 10^4$, то при титровании раствора двухосновной кислоты раствором сильного основания (или двухкислотного основания раствором сильной кислоты) на кривой будут наблюдаться два скачка pH, аналогично титрованию смеси двух различных кислот (оснований). На рис. 13.8 представлена кривая титрования малеиновой кислоты раствором NaOH. Кривая характеризуется наличием двух четких скачков титрования, так как $K_{a1}:K_{a2} = 2 \cdot 10^4$.

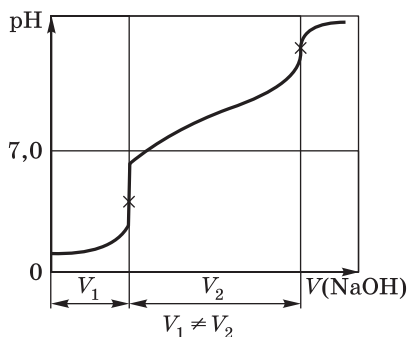


Рис. 13.8. Кривая титрования 0,1М-го раствора малеиновой кислоты [$K_{a1}:K_{a2} = 1,20 \cdot 10^{-2}/(5,90 \cdot 10^{-7}) = 2 \cdot 10^4$] 0,1М-ным раствором NaOH

При титровании щавелевой кислоты раствором NaOH (рис. 13.9) $K_{a1}:K_{a2} = 10^3$, на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий суммарному титрованию первой и второй ступеней диссоциации щавелевой кислоты.

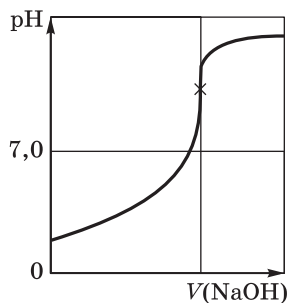
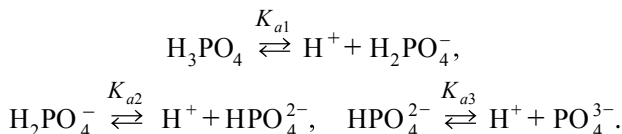


Рис. 13.9. Кривая титрования 0,1М-го раствора щавелевой кислоты [$K_{a1}:K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-2}/(5,4 \cdot 10^{-5}) = 10^3$] 0,1М-ным раствором NaOH

Таким образом, расчет pH по этапам титрования при титровании многоосновных кислот (многокислотных оснований) проводится аналогично титрованию смеси кислот (оснований).

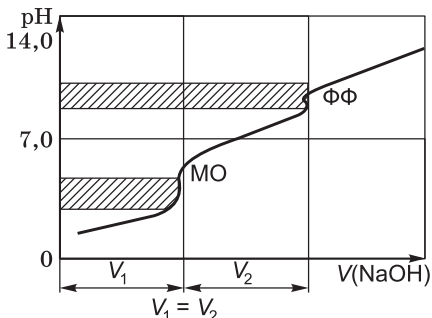
Пример 13.3. Постройте кривую титрования 100,00 мл 0,1000М-го раствора ортофосфорной кислоты 0,2000М-ным раствором NaOH.

► Диссоциация ортофосфорной кислоты протекает следующим образом:



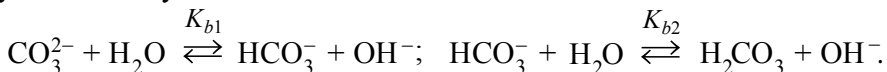
Отношение $K_{a1}:K_{a2} \approx 10^5$ и $K_{a2}:K_{a3} \approx 10^5$, но $K_{a3} < 10^{-7}$, поэтому на кривой титрования будут только два скачка (рис. 13.10). Расчетные данные к этому случаю приведены в табл. 13.3. ■

Рис. 13.10. Кривая титрования 0,1М-го раствора H_3PO_4 ($K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$) 0,2М-ным раствором NaOH



При титровании смеси сильной кислоты, например HCl , с ортофосфорной кислотой раствором NaOH на кривой титрования наблюдаются два скачка; первый соответствует суммарной нейтрализации HCl и H_3PO_4 по первой ступени диссоциации (так как $K_{a1} > 10^{-4}$), второй – нейтрализации H_3PO_4 по второй ступени диссоциации. Расчет кривых многокислотных оснований аналогичен расчету кривых титрования многоосновных кислот.

Для примера рассмотрим расчет кривой титрования раствора карбоната натрия раствором HCl . Для Na_2CO_3 $K_{b1} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ и $K_{b2} = 2,20 \cdot 10^{-8}$, $K_{b1}:K_{b2} = 10^4$, что дает возможность оттитровать эту соль по ступеням:



При расчете pH исходного раствора Na_2CO_3 второй ступенью протонирования можно пренебречь. Тогда

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &\approx \sqrt{K_{b1} c[f_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{Na}_2\text{CO}_3]}, \\ [\text{H}^+] &\approx \sqrt{K_{\text{W}} K_{a1} / c[f_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{Na}_2\text{CO}_3]}. \end{aligned}$$

В процессе титрования образуется буферный раствор, состоящий из неоттитрованного основания CO_3^{2-} и сопряженной с ним кислоты HCO_3^- . Расчет $[\text{OH}^-]$ проводят по формуле для расчета $[\text{OH}^-]$ буферных растворов.

Таблица 13.3. Данные для расчета кривой титрования раствора H_3PO_4 раствором NaOH

Этапы титрования	Качественный состав раствора в колбе для титрования	Расчетная формула для $[\text{H}^+]$	pH
До начала титрования	H_3PO_4	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} c[f_{\text{эKB}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4]}$	1,56
Нейтрализовано 50% H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{ост}) + \text{NaH}_2\text{PO}_4$	$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{c[f_{\text{эKB}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{ост}}}{c[f_{\text{эKB}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)\text{NaH}_2\text{PO}_4]}$	2,12
1-я точка эквивалентности	NaH_2PO_4	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$	4,66
2-я точка эквивалентности	Na_2HPO_4	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$	9,79
3-я точка эквивалентности	Na_3PO_4	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} K_{a3}}{c[f_{\text{эKB}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)\text{Na}_3\text{PO}_4]}}$	12,85

В первой точке эквивалентности образуются гидрокарбонат-ионы, расчет $[H^+]$ проводят аналогично расчету для случая титрования многоосновных кислот. Дальнейшее прибавление раствора кислоты приводит к образованию буферного раствора: $HCO_3^- + H_2CO_3$. Во второй точке эквивалентности в растворе находятся угольная кислота и хлорид натрия, $[H^+]$ вычисляют так же, как для слабых одноосновных кислот.

После второй точки эквивалентности добавленный избыток титранта подавляет диссоциацию слабой угольной кислоты и $[H^+] = c[f_{\text{эkv}}(HCl)HCl]$.

При титровании многоосновных кислот (или многокислотных оснований) по ступеням, так же, как при титровании смесей кислот (или оснований), расчет pH вблизи первой и второй точек эквивалентности (в пределах скачка титрования) необходимо проводить по формулам, учитывающим совместное титрование кислоты (основания) по обеим ступеням.

13.2.5. Влияние различных факторов на кривые титрования

Ход кривых титрования (а также скачок титрования) зависят от силы титруемой кислоты или основания (K_a , K_b), концентрации титруемых веществ и титранта и температуры раствора.

Скачок титрования уменьшается с уменьшением K_a кислоты или, соответственно, K_b основания. Так, при титровании 0,1М-ных растворов сильных кислот и оснований скачок титрования составляет около 6 единиц pH, но если K_a (K_b) = 10^{-3} , скачок уменьшается до 3–4 единиц pH; при K_a (K_b) = 10^{-5} он составляет всего 2–2,5 единицы pH; при K_a (K_b) = 10^{-9} – 10^{-7} скачок титрования вырождается в точку и определение конца титрования становится практически невозможным (рис. 13.11).

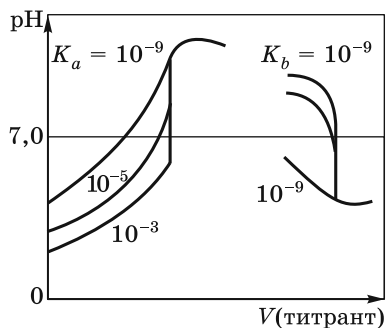
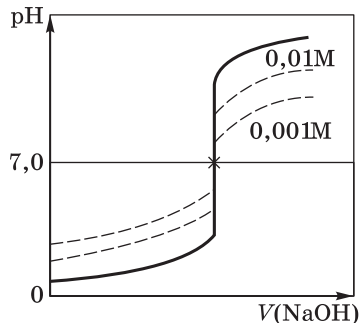


Рис. 13.11. Зависимость скачка титрования от K_a (K_b) титруемых кислот (оснований) (0,1М-ные растворы)

Рис. 13.12. Зависимость скачка титрования от концентрации титруемого раствора HCl (титрант – раствор NaOH соответствующих концентраций)



Скачок титрования увеличивается с увеличением концентрации титруемого раствора или титранта. Так, при титровании 0,1М-го раствора сильной кислоты раствором сильного основания (и наоборот) скачок титрования составляет около 6 единиц pH; при $c = 0,01\text{M}$ и $0,001\text{M}$ – 3,4 и 1,4 единицы pH соответственно; при $c = 0,0001\text{M}$ скачок титрования вырождается в точку (рис. 13.12).

С повышением температуры раствора увеличиваются константы равновесия реакции диссоциации, например ионное произведение воды $K_W = 1,00 \cdot 10^{-14}$ при 25°C ; $K_W = 55,00 \cdot 10^{-14}$ при 100°C , одновременно сужается естественная шкала кислотности воды, и если нейтральная среда при 25°C характеризуется $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, то при 100°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 7,41 \cdot 10^{-7}$. Это приводит к сужению диапазона pH кривых титрования и уменьшению скачка титрования (рис. 13.13, 13.14).

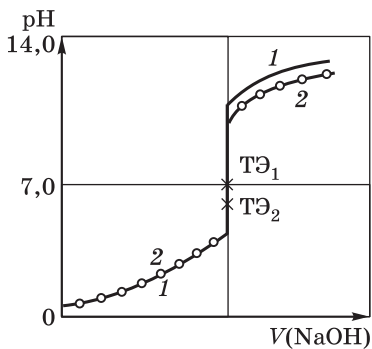


Рис. 13.13. Скачок титрования 0,1М-го раствора сильной одноосновной кислоты (HCl) 0,1М-ным раствором NaOH при 25°C (1) и 100°C (2)

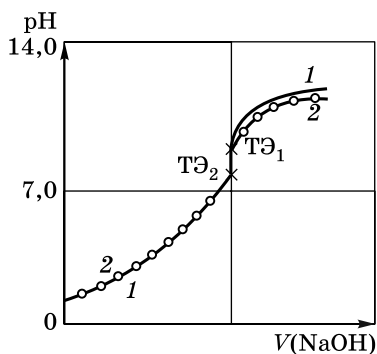


Рис. 13.14. Скачок титрования 0,1М-го раствора слабой одноосновной кислоты (CH_3COOH) 0,1М-ным раствором NaOH при 25°C (1) и 100°C (2)

13.2.6. Определение точки эквивалентности.

Кислотно-основные индикаторы

Способы фиксирования точки эквивалентности в методе кислотно-основного титрования основаны на использовании резкого изменения рН вблизи точки эквивалентности. Определить точку эквивалентности можно двумя способами: визуально (индикаторный способ) и инструментально (потенциометрическое, кондуктометрическое, спектрофотометрическое и другие виды титрования).

При визуальном определении применяют кислотно-основные индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты (HInd) или основания (Ind), окраска которых изменяется при изменении рН среды. В соответствии с хромофорной теорией, предложенной Виттом, цветность органических соединений, в частности кислотно-основных индикаторов, обусловлена наличием в них ненасыщенных групп типа $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-NO_2$, $-NO$ и других, называемых *хромофорами*. Углубление окраски индикатора связано с наличием в их структуре групп типа $-NH_2$, $-OH$, $-NHR$, $-SO_3H$ и других, называемых *ауксохромами*. Реакции протонного переноса для таких соединений сопровождаются структурными изменениями с образованием, исчезновением или изменением структуры хромофорных групп.

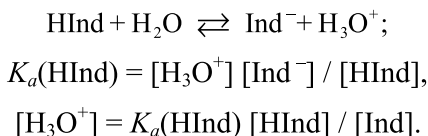
Согласно современным представлениям, цветность органических соединений, в том числе и кислотно-основных индикаторов, определяется избирательным поглощением молекулами соединений квантов света в видимой части спектра ($\lambda = 400-760$ нм). Поглощение квантов света обусловлено электронными переходами в молекулах соединений, поэтому окраска соединений зависит от строения и структуры их молекул. При наличии в молекулах органических соединений простых двойных связей поглощение света происходит в далекой ультрафиолетовой части спектра, соединение не окрашено. При наличии открытых или замкнутых систем сопряженных двойных связей происходит делокализация π -электронов и поглощение света происходит уже в более длинноволновой части спектра, так как энергия возбуждения π -электронов уменьшается до величин, соответствующих квантам видимого света (соединение окрашено). Введение в молекулу органического соединения электроноакцепторных ($-NO_2$, $-NO$, >C=O – хромофоры) или электронодонорных ($-NH_2$, $-OH$, $-NHR$, $-Br$ – ауксохромы) заместителей оказывает поляризующее действие на цепи сопряженных двойных связей, что приводит к уменьшению

энергии ($h\nu$), необходимой для возбуждения π -электронов, до уровня квантов видимой части спектра, т. е. обуславливает возникновение или изменение окраски ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход). Например, индикатор феноловый красный ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$) при $\text{pH} = 4$ имеет желтую окраску, а бромфеноловый синий ($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5$) – фиолетовую, так как введение электронодонорного заместителя ($-\text{Br}$) в фенольное кольцо вызывает сдвиг полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (батохромный эффект) и, следовательно, углубление окраски.

При изменении pH раствора влияние поляризующих заместителей может быть усилено или подавлено вследствие ионизации, что приводит к углублению или ослаблению окраски соединения. В щелочной среде, например, значительно усиливается электронодонорность оксигруппы, кислород которой приобретает эффективный отрицательный заряд: $-\ddot{\text{O}}\text{H} \rightarrow :\text{O}^-$. Так, n -нитрофенол ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$) – бесцветен ($\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ нм}$), а в щелочной среде вследствие ионизации оксигруппы образуется n -нитрофенолят-анион ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-$) желтого цвета ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ нм}$). Ионизация часто способствует образованию хиноидной формы соединения (бензоидно-хиноидная перегруппировка), что также вызывает изменение окраски соединений. В сложных молекулах, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, возможности ионизации увеличиваются и возрастает зависимость окраски от pH среды.

Таким образом, при изменении pH среды кислотно-основные индикаторы участвуют в протолитических равновесиях, сопровождающихся изменением структуры индикаторов, что приводит к исчезновению, появлению или изменению их окраски. Помимо протолитических равновесий могут наблюдаться и различные таутомерные равновесия, связанные с изменением строения молекул, например в случае фенолфталеина, метилового оранжевого и др. (см. ниже).

Интервалом перехода окраски кислотно-основного индикатора называют область значений pH , в которой человеческий глаз фиксирует полное изменение окраски. Оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, называют *показателем титрования индикатора* (pT). Для расчета интервала перехода окраски индикатора рассмотрим равновесие:



Человеческий глаз фиксирует один цвет на фоне другого, когда соотношение концентраций различно окрашенных форм индикатора находится в пределах $1/10 \div 10/1$, т. е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 K_a(\text{HInd}) \text{ и } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10 K_a(\text{HInd}); \Delta\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HInd}) \pm 1.$$

Значение pT индикатора определяется значением $\text{p}K_a(\text{HInd})$.

13.2.6.1. Классификация и важнейшие кислотно-основные индикаторы

По отношению к классам веществ различают:

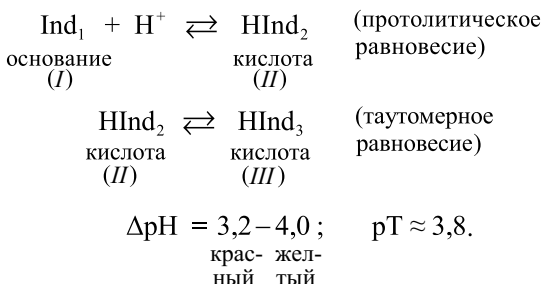
- 1) индикаторы, чувствительные к кислотам, $\text{pT} < 7,0$;
- 2) индикаторы, чувствительные к основаниям, $\text{pT} > 7,0$;
- 3) нейтральные индикаторы, $\text{pT} \approx 7,0$.

Индикаторы бывают одноцветные и двухцветные. Одноцветными называют индикаторы, у которых окрашена только одна форма, а вторая бесцветна (например, фенолфталеин). Если окрашена как кислотная, так и основная форма, индикатор называют двухцветным (метиловый оранжевый, метиловый красный и др.).

По структурным особенностям кислотно-основные индикаторы можно разделить на азоиндикаторы, фталеины, сульфопталеины, анилинсульфопталеины, нитроиндикаторы, бензоины и др.

А з о и н д и к а т о р ы. Большинство азоиндикаторов с увеличением щелочности среды меняет окраску из красной в желтую.

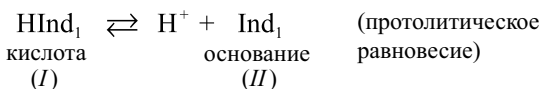
Метиловый оранжевый (4'-диметиламиноазобензол-4-сульфокислота, натриевая соль), желтая основная форма индикатора (*I*) обладает *транс*-конфигурацией, в кислой среде происходит протонирование с образованием нестабильной *транс-аци*-формы (*II*) желтого цвета, которая таутомерно переходит в устойчивую *цис-аци*-форму (*III*) красного цвета вследствие протонирования атомов азота азогруппы. В общем виде:



Метиловый красный (4'-диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота, натриевая соль) характеризуется $\Delta\text{pH} = 4,2 - 6,2$; $\text{pT} = 5,5$; переход окраски – от красной к желтой.

Ф т а л е и н о в ы е и н д и к а т о р ы . Большинство фталеиновых индикаторов бесцветны в умеренно кислых растворах и окрашены – в щелочных. В сильнощелочных средах происходит медленное обесцвечивание.

Фенолфталеин [3,3-бис-(4-оксифенил)фталид] в кислой среде бесцветен (*I*), в слабощелочной среде ($\text{pH} \approx 8,0$) при отщеплении протона сначала образуется бесцветный бисфенолят-анион (*II*), но вследствие неустойчивости электронной конфигурации частиц происходит таутомерное превращение их в плоские частицы, имеющие малиново-красную окраску (*III*). При стоянии щелочного раствора интенсивность окраски уменьшается под воздействием CO_2 воздуха (обратимо), а также из-за окисления кислородом воздуха (необратимо). В сильнощелочной среде фенолфталеин обесцвечивается, так как образуется бесцветный анион, молекулы которого уже не имеют плоского строения. В общем виде:



$$\Delta \text{pH} = 8,2-10,0 ; \quad \text{pT} = 9,0.$$

бесцв. малинов.

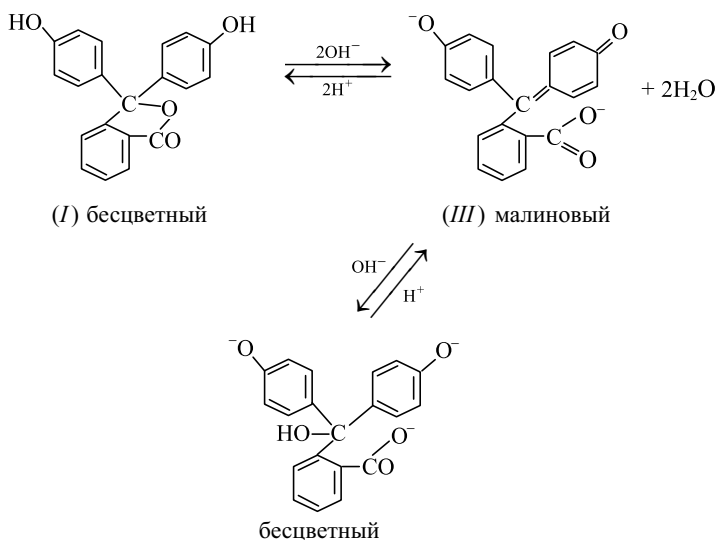
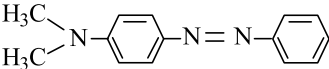
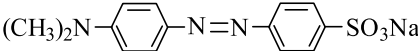
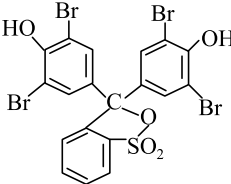
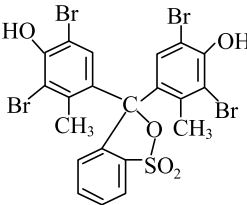
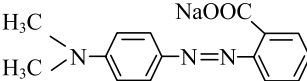
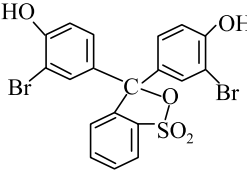
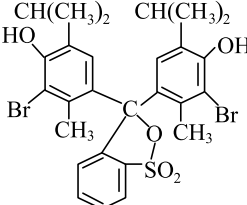
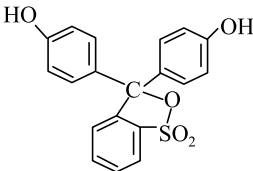
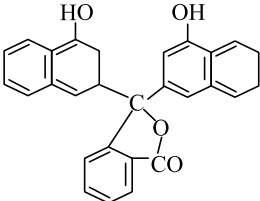
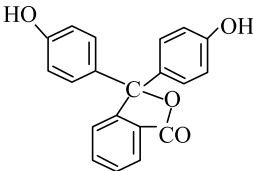
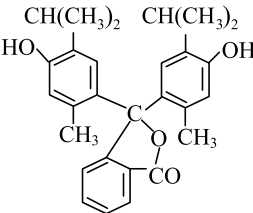


Таблица 13.4. Некоторые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Формула	Интервал перехода pH и окраска индикатора
Метиловый желтый		2,9–4,0 красный–желтый
Метиловый оранжевый		3,1–4,0 красный–оранжево-желтый
Бромфеноловый синий (тетрабром-фенолсульфоталеин)		3,0–4,6 желтый–синий
Бромкрезоловый зеленый (тетрабром-м-крезол-сульфоталеин)		3,8–5,4 желтый–синий
Метиловый красный		4,2–6,2 красный–желтый
Бромфеноловый красный (дибромфенол-сульфоталеин)		5,0–6,8 желтый–красный
Бромтимоловый синий (дибромтимол-сульфоталеин)		6,0–7,6 желтый–синий

Окончание табл. 13.4

Индикатор	Формула	Интервал перехода pH и окраска индикатора
Феноловый красный (фенолсульфо- фталеин)		6,8–8,4 желтый–красный
α -Нафтол- фталеин		7,4–8,6 бесцветный–зелено- вато-синий
Фенолфталеин		8,2–10,0 бесцветный–малино- вый
Тимолфталеин		9,3–10,5 бесцветный–синий

Сульфотфалеиновые индикаторы. Для ряда индикаторов этого класса (например, тимолового синего) характерны два перехода окраски: один наблюдается в достаточно кислых растворах, другой – в нейтральной или умеренно щелочной среде. В отличие от фталеиновых индикаторов, эти индикаторы обладают окраской основной формы, устойчивой в сильнощелочной среде.

Тимоловый синий (тимолсульфопфталеин) характеризуется следующими переходами: $\Delta pH = 1,2-2,8$, $pT = 2,0$, переход окраски от красной к желтой; $\Delta pH = 8,0-9,2$, $pT = 8,5$, переход окраски от желтой к синей.

Феноловый красный (фенолсульфопфталеин) характеризуется $\Delta pH = 6,8-8,4$, $pT = 7,6$, переход окраски от желтой к красной. В табл. 13.4 приведены некоторые кислотно-основные индикаторы.

Наиболее применяемы метиловый оранжевый, метиловый красный и фенолфталеин. Четкость определения точки эквивалентности при помощи кислотно-основных индикаторов можно повысить, если использовать смесь индикатора с инертным красителем. Четкое изменение окраски наблюдается у тех индикаторов, кислотная и основная формы которых окрашены в дополнительные цвета, например красный и зеленый. Добавляя инертный краситель к индикатору, изменяют обе окраски индикатора так, чтобы они стали дополнительными цветами. Например, при добавлении к желтому раствору метилового желтого синего раствора метиленового голубого при $pH < 3,25$ наблюдается сине-фиолетовая, а при $pH > 3,25$ – зеленая окраска. При $pH = 3,25$ желтый и синий цвета дополняют друг друга и наблюдается серая окраска. Смешанные индикаторы резко изменяют окраску в значительно более узком интервале pH , чем индивидуальные индикаторы.

Многие кислотно-основные индикаторы, используемые при титровании в водных растворах, пригодны для титрования в неводных растворах (метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, кристаллический фиолетовый, тимоловый синий и др.).

При выборе индикатора по кривой титрования необходимо, чтобы он удовлетворял следующим требованиям:

- 1) интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться им;
- 2) pT индикатора должен по возможности совпадать со значением pH в точке эквивалентности или быть близким этому значению и находиться в пределах скачка титрования.

Например, титрование сильной кислоты сильным основанием (см. рис. 13.2) можно проводить в присутствии любого из трех индикаторов: метилового оранжевого, метилового красного или фенолфталеина, хотя и с разной погрешностью определения. Для титрования слабой кислоты сильным основанием (см. рис. 13.4) из перечисленных индикаторов можно применить только фенолфталеин.

При титровании необходимо брать не более 1–2 капель индикатора, так как индикаторы сами являются кислотами или основаниями и на их нейтрализацию расходуется некоторое количество раствора

титранта. Кроме того, на изменение окраски индикатора оказывают влияние концентрация самого индикатора, присутствие в титруемом растворе солей, коллоидов, растворенного CO_2 , температура раствора, природа раствора, природа растворителя.

13.2.6.2. Индикаторные погрешности

Даже при правильном выборе индикатора цвет индикатора изменяется не абсолютно точно в точке эквивалентности, а раньше или позже. Значение pH, при котором заканчивают титрование с выбранным индикатором, называют конечной точкой титрования (КТТ), при этом рТ индикатора должно совпадать с pH в точке эквивалентности (ТЭ). Если рТ индикатора не совпадает с pH в ТЭ, то это приводит к так называемым индикаторным погрешностям.

Индикаторные погрешности делятся на систематические и случайные (см. также разд. 5.8.2). К *систематическим* относят водородную (протонную), гидроксильную, кислотную и основную погрешности.

Водородная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования избытка H^+ -ионов в результате недотитрования сильной кислоты ($x_{\text{H}^+ (\text{нел.})}$) или перетитрования сильной кислотой ($x_{\text{H}^+ (\text{пер.})}$):

$$x_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pT}} V_{\text{р-ра (кон.)}} \cdot 100 / (c[f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}] V_{\text{р-ра (нач.)}), \%$$

Пример 13.4. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 50 мл 0,1М-го раствора HCl 0,1М-ным раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым (рТ = 3,8).

► В ТЭ pH = 7,0, т. е. при pH = 3,8, раствор недотитрован, в нем находится избыток кислоты. Тогда

$$x_{\text{H}^+ (\text{нел.})} = 10^{-3,8} \cdot 100 \cdot 100 / (0,1 \cdot 50) = 0,32\%. \blacksquare$$

Гидроксильная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования избытка гидроксид-ионов в результате недотитрования сильного основания ($x_{\text{OH}^- (\text{нел.})}$) или перетитрования сильным основанием ($x_{\text{OH}^- (\text{пер.})}$):

$$x_{\text{OH}^-} = 10^{-14 + \text{pT}} V_{\text{р-ра (кон.)}} \cdot 100 / (c[f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}] V_{\text{р-ра (нач.)}), \%$$

Пример 13.5. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 100 мл 0,1М-го раствора NaOH 0,1М-ным раствором HCl с индикатором фенолфталеином (рТ = 9,0).

► В ТЭ pH = 7,0, т. е. при pH = 9,0, раствор недотитрован. Тогда

$$x_{\text{OH}^- (\text{нел.})} = 10^{-5} \cdot 200 \cdot 100 / (0,1 \cdot 100) = 0,02\%. \blacksquare$$

Водородная и гидроксильная погрешности увеличиваются при титровании разбавленных растворов разбавленными растворами титрантов.

Кислотная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования нейтральных молекул недотитрованной слабой кислоты (x_{HA}):

$$x_{\text{HA}} = 10^{pK_a - pT} \cdot 100, \%$$

Пример 13.6. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 0,1М-го раствора CH_3COOH ($pK_a = 4,76$) 0,1М-ным раствором NaOH с индикатором феноловым красным ($pT = 7,6$).

► В ТЭ $pH = 8,87$, т. е. при $pH = 7,6$, раствор CH_3COOH недотитован. Тогда

$$x_{\text{HA}} = 10^{4,76 - 7,6} \cdot 100 = 10^{-2,84} \cdot 100 = 0,14\%. \blacksquare$$

Основная погрешность вызывается присутствием в растворе после окончания титрования нейтральных молекул недотитрованного слабого основания (x_{BOH}):

$$x_{\text{BOH}} = 10^{pK_b + pT - 14} \cdot 100, \%$$

Пример 13.7. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 0,1М-го водного раствора аммиака ($pK_b = 4,75$) 0,1М-ным раствором HCl с индикатором феноловым красным ($pT = 7,6$).

► В ТЭ $pH = 5,13$, т. е. при $pH = 7,6$, раствор недотитован. Тогда

$$x_{\text{BOH}} = 10^{4,75 + 7,6 - 14} \cdot 100 = 10^{-1,65} \cdot 100 = 2,24\%. \blacksquare$$

В примерах 13.5 и 13.6 индикаторные погрешности не превышают 0,2%, т. е. удовлетворяют требованиям титриметрических методов анализа, следовательно, индикаторы для титрования выбраны правильно.

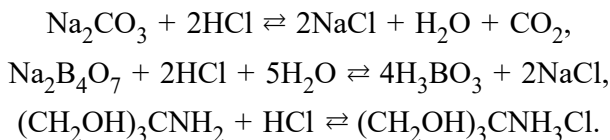
Кислотная и основная погрешности возрастают с уменьшением силы кислот или, соответственно, оснований.

Случайные индикаторные погрешности связаны с тем, что при визуальном определении точки перехода окраски индикатора из-за физиологических особенностей зрения значение ее можно определить только с колебаниями $\pm 0,4$ единицы. Случайная погрешность тем больше, чем слабее и разбавленнее титруемая кислота или основание.

13.3. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

В методе кислотно-основного титрования в качестве титрантов обычно применяют разбавленные (0,01–0,1М-ные) растворы сильных кислот и оснований, которые готовят разбавлением концентрированных растворов. Эти рабочие растворы должны быть стандартизированы с помощью первичных стандартов.

Для стандартизации растворов сильных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4) применяют карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 3-(гидроксиметил)аминометан $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$. При титровании растворов этих первичных стандартов протекают следующие реакции:



Для стандартизации растворов сильных оснований NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ используют *o*-гидрофталат калия $\text{KH}(\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфаминовую кислоту $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, янтарную кислоту $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

Твердый гидроксид натрия (или калия) всегда содержит влагу и до 2% карбоната и хлорида натрия. Поэтому сначала готовят раствор гидроксида натрия приблизительной концентрации, а затем стандартизируют его. Не обязательно стандартизировать и кислоту, и щелочь по первичному стандарту.

13.3.1. Приготовление 0,1М-го раствора кислоты

Приготовление стандартных растворов является очень ответственной операцией. В качестве стандартного раствора кислоты используют преимущественно 0,1М-ный раствор HCl , реже – H_2SO_4 и HClO_4 . Исходной обычно является хлористоводородная кислота марки ЧДА 30–33% (масс.), плотностью 1,15–1,19 г/см³. Точную навеску кислоты из-за летучести HCl взять затруднительно. Поэтому сначала готовят раствор приблизительной концентрации, который затем стандартизируют по первичному стандарту.

1. Расчет количества хлористоводородной кислоты, необходимого для приготовления 1 л 0,1М-го раствора HCl , осуществляют следующим образом.

Измеряют ареометром плотность кислоты (предположим, $\rho = 1,16$ г/мл) и по справочной таблице находят соответствующую процентную концентрацию HCl (для нашего случая $c = 32,14\%$). Объем исходной кислоты $V(\text{HCl})$, необходимый для приготовления 1 л 0,1М-го раствора HCl , рассчитывают по уравнению

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) / 1000 = V(\text{HCl}) \rho \text{ \%} / (M(^1\text{HCl}) \cdot 100),$$

откуда

$$V(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) M(^1\text{HCl}) \cdot 100 / (c\% \rho \cdot 1000).$$

Для нашего случая

$$V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 1000 \cdot 36,46 \cdot 100 / (32,14 \cdot 1,16 \cdot 1000) = 9,77 \text{ мл.}$$

Рассчитанный объем кислоты отмеряют мерным цилиндром и выливают в склянку, содержащую 250–300 мл дистиллированной воды (под тягой), затем доливают дистиллированную воду до 1 л и, закрыв пробкой, перемешивают.

2. Стандартизацию (установку характеристик) приготовленного раствора HCl проводят при помощи установочных веществ. Установочные вещества должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, а также реагировать с HCl стехиометрически однозначно и практически необратимо; предпочтительно вещество с большим эквивалентом.

Расчет навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления в объеме мерной колбы (например, 100 мл) стандартного раствора (например, 0,1000М), проводят исходя из стехиометрии протекающей реакции:

$$M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37/2 = 190,68,$$

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl}),$$

$$g(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M[f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})] = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) / 1000,$$

откуда

$$\begin{aligned} g(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / 1000 = \\ &= 0,1 \cdot 100 \cdot 190,68 / 1000 = 1,9068 \text{ г.} \end{aligned}$$

Взятие навески «по разности»: чистый сухой бюкс взвесить на технических весах, затем на правую чашку весов положить разновески по массе, равной массе бюкса + g , насыпать в бюкс шпателем приблизительно g г тетрабората натрия, поставить бюкс на левую чашку весов, включить весы и, постепенно присыпая в него тетраборат, уравновесить весы. Затем взвесить бюкс с навеской на аналитических весах (g_1), перенести навеску тетрабората натрия в мерную колбу, для чего опрокинуть бюкс над воронкой с укороченным носиком, вставленной в горло мерной колбы. Приподнять воронку, не вынимая ее из колбы, и горячей дистиллированной водой из промывалки смыть с воронки не просыпавшийся в мерную колбу тетраборат натрия, тщательно промыть внутреннюю поверхность и носик воронки. Долить в мерную колбу горячей воды приблизительно до половины. Перемешивая круговым движением колбы ее содержимое, добиться растворения

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. После остывания раствора до комнатной температуры довести его объем водой до метки, закрыть колбу пробкой и перемешать. Взвесить на аналитических весах пустой бюкс (g_2). Разность ($g_1 - g_2$) дает точную массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, находящегося в мерной колбе. Нет необходимости добиваться того, чтобы масса навески совпадала с расчетной величиной g , как и не следует стремиться к тому, чтобы тетраборат натрия до последней крупинки высыпался из бюкса в мерную колбу. Необходимо не допустить потери даже самого малого количества навески и важно точно знать ее массу.

По взятой навеске тетрабората натрия и вместимости мерной колбы рассчитывают концентрацию c и титр T раствора тетрабората натрия.

Характеристики стандартного раствора HCl рассчитывают по результатам титрования аликвотных частей раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ раствором HCl .

3. Для титрования из мерной колбы нужно отобрать пипеткой аликвотные части раствора в чистые конические колбы (пипетка предварительно должна быть ополоснута этим же раствором), добавить 1–2 капли раствора индикатора метилового красного и титровать раствором HCl до четкого изменения цвета индикатора от желтого до оранжево-желтого.

Из числа приведенных в справочной таблице индикаторов метиловый красный является наиболее подходящим. При титровании 0,1М-го раствора тетрабората натрия в момент эквивалентности в растворе будет находиться NaCl и H_3BO_3 , для которой $K_{a1} = 5,8 \cdot 10^{-10}$, K_{a2} и K_{a3} – еще меньше, поэтому диссоциацией борной кислоты по 2-й и 3-й ступеням можно пренебречь. Тогда в точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}c} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ и } \text{pH} = 5,12.$$

Отсчет расхода титранта по бюретке должен быть сделан с точностью до сотых долей миллилитра. Это необходимо потому, что погрешность в отсчете объема при расходе титранта 10 мл, равная 0,01 мл, соответствует 0,1%, а объем капли, вытекающей из бюретки, равен 0,03–0,04 мл.

Необходимо протитровать 5–7 проб. Разница в объемах любой пары титрований не должна превышать 0,05 мл. Результаты всех титрований следует записать в виде таблицы с графами: $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$, $V(\text{HCl})$. По результатам титрования находят средний объем расхода ти-

транта – $\bar{V}(\text{HCl})$, рассчитывают характеристики стандартного раствора HCl исходя из закона эквивалентности $n(\text{HCl}) = n(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$:

$$c(\text{HCl}) = c(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / V(\text{HCl}),$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) M(\text{HCl})}{\bar{V}(\text{HCl}) M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}.$$

Для проверки правильности расчета вычисляют титр

$$T(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) M(\text{HCl}) / 1000,$$

который должен совпадать с вычисленным $T(\text{HCl})$ по $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$.

В рабочем журнале должны быть записаны: название работы, на чем основано определение, уравнения реакций, краткая методика выполнения, название всех операций, для каждой операции – расчетные выражения в общем (формулы) и числовом виде, результаты измерений.

13.3.2. Приготовление 0,1М-го раствора щелочи

В качестве стандартного раствора щелочи используют преимущественно 0,1М-ный раствор NaOH (или KOH), реже – $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Стандартный раствор щелочи не может быть приготовлен как первичный стандарт, так как она очень гигроскопична и поглощает CO_2 из атмосферы.

Удобнее всего готовить раствор NaOH (или KOH) из его концентрированного (приблизительно 40%) раствора, который практически не содержит карбоната, так как в нем Na_2CO_3 нерастворим, и если карбонат содержался в исходном реактиве, то он выпадает в осадок.

В этом случае раствор NaOH готовят аналогично тому, как это указано при приготовлении раствора HCl .

Внимание! При работе с концентрированным раствором NaOH необходимо работать в защитных очках, не допускать попадания раствора на кожу во избежание ожога. В случае попадания раствора на кожу немедленно промыть водой пораженный участок, затем разбавленным (3%-м) раствором уксусной кислоты и снова водой.

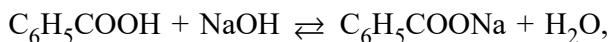
Приготовленный раствор NaOH стандартизируют по установочным веществам (см. выше).

Раствор первичного стандарта в этом случае готовят методом, аналогичным приготовлению раствора для стандартизации раствора HCl .

Кроме стандартизации способом пипетирования можно использовать *способ отдельных навесок*. В этом случае берут 3–5 навесок установочного вещества, переносят их непосредственно в колбы для титрования, растворяют в 10–15 мл воды, добавляют индикатор и титруют. По результатам каждого титрования рассчитывают характеристики раствора и находят их среднее значение. Способ отдельных навесок точнее, но длительней. Навеску рассчитывают на желаемый расход титранта.

Например, стандартизируют 0,1М-ный раствор щелочи. Навеску установочного вещества – бензойной кислоты – рассчитывают исходя из того, что на титрование навески желательно затрачивать 10 мл раствора NaOH.

Исходя из стехиометрии реакции:



$$f_{\text{экв}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1, \quad M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122,1.$$

Тогда

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = n(\text{NaOH}) \text{ и}$$

$$g(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})/M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})/1000,$$

откуда

$$\begin{aligned} g(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) &= c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})/1000 = \\ &= 0,1 \cdot 10 \cdot 122,1/1000 = 0,1221 \text{ г.} \end{aligned}$$

Для выбора индикатора нужно рассчитать скачок титрования и pH раствора в момент эквивалентности.

В отдельных случаях характеристики раствора NaOH можно установить по результатам титрования аликвотных частей раствора щелочи стандартным раствором кислоты HCl. Но в этом случае погрешность в характеристиках раствора NaOH будет больше.

13.4. ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Непосредственным титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, в том числе солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, например Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, NaH_2PO_4 , многоосновных кислот и мно-

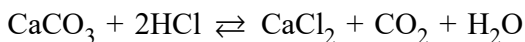
гокислотных оснований и их смесей, например H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

Константы диссоциации кислот (оснований) должны быть не менее 10^{-7} , так как скачок титрования существенно зависит от значения этих констант. Растворы определяемых кислот и оснований не должны быть сильно разбавленными, так как скачок титрования зависит также от концентрации титруемой кислоты или основания (см. разд. 13.2.5). Таким образом, возможность определения индивидуальных кислот и оснований лимитируется как константой диссоциации определяемой кислоты или основания, так и концентрацией этих веществ в растворе.

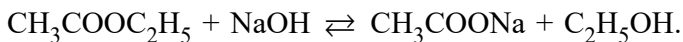
Для раздельного количественного определения двух кислот (или оснований) в растворе их смеси необходимо, чтобы для отношения констант диссоциации кислот (или оснований) выполнялось условие: $K_1:K_2 \geq 10^4$ (см. разд. 13.2.3). В противном случае смесь кислот (или оснований) титруется как один компонент (один скачок титрования), и определить можно только общую кислотность (или щелочность). По этой причине нельзя последовательно оттитровать по 1-й и 2-й ступеням H_2SO_4 ($K_{a1} \gg 1$; $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$), смесь HCl ($K_a \gg 1$) + HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), но можно оттитровать по 1-й и 2-й ступеням H_3PO_4 ($K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$) и раздельно определить H_3PO_4 и NaH_2PO_4 в растворе их смеси.

Вещества, реагирующие с щелочами и сильными кислотами медленно, но практически необратимо, определяют способом обратного титрования. К этой группе веществ относят малорастворимые в воде оксиды и карбонаты (MgO , CaO , CaCO_3 , BaCO_3), аммонийные соли, некоторые сложные эфиры RCOOR_1 , некоторые металлы (Ca , Sr , Ba) и другие вещества.

Навеску анализируемого образца обрабатывают точно измеренным объемом стандартного раствора кислоты или щелочи, заведомо взятом в избытке. Определяемый компонент реагирует с титрантом, например, по реакции:



или

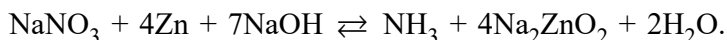


После этого оставшуюся неизрасходованную часть титранта (HCl или NaOH) определяют титрованием соответственно раствором NaOH или HCl .

Вещества, обладающие слабовыраженными кислотно-основными свойствами или практически не обладающие ими, могут быть определены способом титрования заместителя. К этой группе веществ от-

носят многие катионы и анионы, соли, некоторые азотсодержащие органические и другие соединения. При этом становится обязательной вспомогательная реакция, в результате которой образуется эквивалентное определяемому компоненту количество кислотного или основного вещества, которое определяют непосредственным титрованием стандартными растворами кислоты или щелочи.

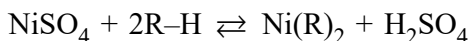
Нитриты, нитраты, некоторые азотсодержащие органические соединения переводят в аммиак или аммонийные соли, которые могут быть определены кислотно-основным титрованием. Например:



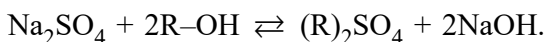
Некоторые катионы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.) могут быть осаждены в виде карбонатов и определены как таковые после отфильтровывания или по остатку CO_3^{2-} -иона:



Катионы, анионы (соли) можно определить, используя реакцию ионного обмена с катионитом или анионитом. Катиониты и аниониты – это высокомолекулярные соединения, называемые ионообменными смолами, которые содержат функциональные группы, способные обменивать атом водорода на катион (катиониты) или гидроксильную группу на анион (аниониты), например



или



Выделяющиеся в результате ионного обмена кислоты и основания определяют непосредственным титрованием стандартными растворами щелочей и кислот. Следовательно,

$$n(^{1/2}\text{NiSO}_4) = n(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}),$$

или

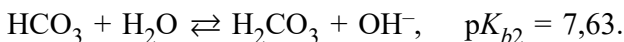
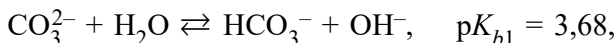
$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}).$$

Таким образом, методом кислотно-основного титрования могут быть определены многие неорганические и органические вещества различных классов. При использовании неводных растворителей возможности метода кислотно-основного титрования значительно расширяются. Поэтому метод кислотно-основного титрования широко используют в аналитической практике.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

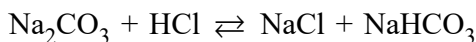
Работа 1. Определение Na_2CO_3

Карбонат-ион в водном растворе является слабым анионным основанием, протонирующимся по двум ступеням:



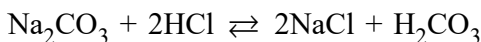
Отношение констант $K_{b1}:K_{b2} \approx 10^4$, следовательно, кривая титрования будет характеризоваться двумя скачками pH, и Na_2CO_3 можно оттитровать как до гидрокарбоната натрия, так и до угольной кислоты.

При титровании Na_2CO_3 до гидрокарбоната натрия по реакции

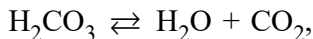


фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$.

При титровании Na_2CO_3 как двухкислотного основания по реакции



фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$. Смещению равновесия вправо способствует то, что образующаяся слабая угольная кислота неустойчива



а CO_2 улетучивается. Кривая титрования раствора Na_2CO_3 представлена на рис. 13.15.

Выполнение работы. Приготовление растворов анализируемого образца. Если анализируемый образец – раствор, при помощи градуированной пипетки (или бюретки) отбирают рассчитанный объем (V) исследуемого раствора, переносят его в мерную колбу, доводят дистиллированной водой объем раствора в ней до отметки, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Объем V рассчитывают, исходя из объема мерной колбы $V_{\text{к}}$, желаемой концентрации определяемого компонента в растворе для титрования $c_{\text{к}}$ и ожидаемой концентрации его c в образце:

$$V = c_{\text{к}} V_{\text{к}} / c.$$

Если анализируемый образец – твердое вещество, взвешивают навеску g образца в бюксе на аналитических весах, как описано в разд. 12.8.2, переносят ее в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде (или другом растворителе) и доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой (или другим растворителем)

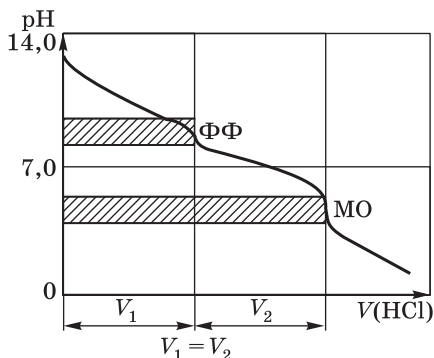


Рис. 13.15. Кривая титрования раствора Na_2CO_3 : ФФ – фенолфталеин, МО – метиловый оранжевый

до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Навеску g образца рассчитывают, исходя из объема мерной колбы V_K , желаемой концентрации c_K определяемого компонента в растворе для титрования, его молярной массы и ожидаемой массовой концентрации $c(\text{масс. \%})$ в образце:

$$g = c_K V_K M[f_{\text{экр}}(\text{A})A] / (10 \cdot c).$$

Титрование, расчет результата анализа. Для определения Na_2CO_3 как однокислотного основания отбирают из мерной колбы пипеткой аликвотные части раствора $V_{\text{п}}$ и переносят их в колбы для титрования, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют стандартным раствором HCl до появления бледно-розовой окраски. Расход титранта определяют с точностью до сотых долей миллилитра, титруют 5–7 проб и по результатам титрования находят среднее значение $\bar{V}(\text{HCl})$. Титрование ведут медленно, при непрерывном перемешивании титруемого раствора во избежание высоких локальных концентраций HCl , обуславливающих образование CO_2 при взаимодействии образовавшегося NaHCO_3 с HCl и, следовательно, завышенный результат анализа.

Для определения Na_2CO_3 как двухкислотного основания к аликвотным частям раствора $V_{\text{п}}$ в колбах для титрования добавляют по 1 капле раствора метилового оранжевого и титруют их стандартным раствором HCl до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. По результатам 5–7 титрований находят среднее значение $\bar{V}(\text{HCl})$ и рассчитывают содержание Na_2CO_3 по титру и концентрации раствора HCl .

Содержание m (в граммах) Na_2CO_3 может быть выражено в пересчете на $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2O , CO_2 :

$$m = c(\text{HCl}) \bar{V}(\text{HCl}) M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_K / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{HCl}) \bar{V}(\text{HCl})_1 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_K / [M(\text{HCl}) V_{\text{п}}].$$

Задание. Рассчитать pH раствора в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание Na_2CO_3 в растворе по фенолфталеину и по метиловому оранжевому.

Работа 2. Анализ смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

Определение компонентов смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ в растворе основано на титровании его стандартным раствором HCl сначала в присутствии индикатора фенолфталеина и затем – метилового оранжевого.

При титровании раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда оттитрованы NaOH и Na_2CO_3 до NaHCO_3 , расход титранта при этом составит \bar{V}_1 . При титровании этого раствора по метиловому оранжевому NaHCO_3 титруется до угольной кислоты, расход титранта составит \bar{V}_2 , причем $\bar{V}_1 > \bar{V}_2$. Объем титранта \bar{V}_2 эквивалентен содержанию Na_2CO_3 , $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$, а $(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$ – разность объемов содержанию NaOH .

Для пояснения сказанного титрование раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ схематично изображено на рис. 13.16.

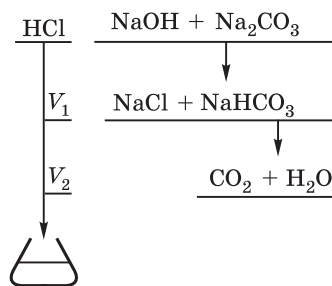


Рис. 13.16. Схема титрования раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \bar{V}_2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) M(\text{NaOH}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}).$$

При титровании раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда Na_2CO_3 оттитрован до NaHCO_3 , – расход титранта \bar{V}_1 , а при титровании по метиловому оранжевому, когда оба компонента оттитрованы до угольной кислоты, – расход титранта \bar{V}_2 , причем $\bar{V}_1 < \bar{V}_2$. Объем титранта \bar{V}_1 эквивалентен содержанию $\text{Na}_2\text{CO}_3 - f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$, а $(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$ – содержанию NaHCO_3 .

Для пояснения сказанного титрование раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ схематично изображено на рис. 13.17.

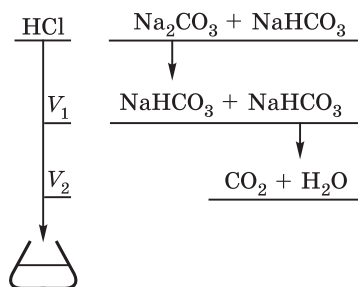


Рис. 13.17. Схема титрования раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \bar{V}_1 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = c(\text{HCl}) (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) M(\text{NaHCO}_3) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}).$$

Выполнение работы. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора $V_{\text{п}}$ из мерной колбы $V_{\text{к}}$ и переносят их в колбы для титрования, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и медленно при перемешивании титруют стандартным раствором HCl до обесцвечивания розовой окраски; расход титранта – V_1 . Затем добавляют в титруемый раствор 1 каплю раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую, расход титранта – V_2 .

По результатам 5–7 титрований находят средние значения \bar{V}_1 и \bar{V}_2 и рассчитывают содержание компонентов смеси по титру и концентрации раствора HCl .

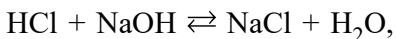
Задание. Рассчитать pH раствора в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание компонентов в смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) в растворе.

Работа 3. Определение солей аммония

Ион аммония в водном растворе является очень слабой катионной кислотой ($\text{p}K_{\text{а}} < 8$), которая не может быть определена непосредственно титрованием стандартным раствором щелочи. Поэтому соли аммония определяют косвенно.

1. Определение заместителя (формальдегидный метод) основано на реакции иона аммония с формальдегидом, в результате которой выделяется эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, и последу-

ющем определении ее титрованием стандартным раствором щелочи. Уравнения реакций и расчет числа молей эквивалента следующие:



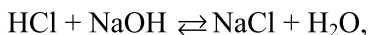
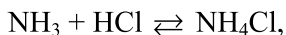
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}).$$

Выполнение работы. В колбы для титрования наливают по 15 мл 25%-го водного раствора формальдегида и 100 мл дистиллированной воды, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют (в формальдегиде содержится HCOOH) стандартным раствором щелочи (из бюретки) до появления бледно-розовой окраски. Пипеткой ($V_{\text{п}}$) аликвотные части анализируемого раствора переносят в колбы для титрования с нейтрализованным формальдегидом, при этом растворы обесцвечиваются. Через 3–5 мин растворы титруют стандартным раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски. По 5–7 результатам титрования находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония m (в граммах) по c и T стандартного раствора щелочи:

$$m = c(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / [M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{п}}].$$

2. Определение по остатку (метод отгонки) основано на отгонке аммиака, выделяющегося в результате реакции соли аммония со щелочью, и поглощении его точно измеренным количеством стандартного раствора кислоты. При этом на взаимодействие с аммиаком расходуются эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, а остаток неизрасходованной кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи. Уравнения реакций и расчет следующие:



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}).$$

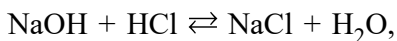
Выполнение определения. Отбирают пипеткой аликвотную часть $V_{\text{п}}$ раствора соли и помещают ее в колбу прибора для отгонки. В коническую колбу-приемник наливают точно измеренный объем стандартного раствора кислоты и подставляют приемник под аллонж прибора, погружая его в раствор кислоты. Через капельную воронку наливают

50 мл 50%-го раствора щелочи и нагревают колбу, отгоняя аммиак до тех пор, пока в приемник не перегонится $2/3$ содержимого колбы. Добавляют в раствор приемника 2 капли раствора метилового оранжевого, титруют стандартным раствором щелочи до перехода окраски индикатора из красной в оранжевую и измеряют расход титранта. Повторяют определение 3–5 раз, находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония m (в граммах) по следующим формулам:

$$m = [c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH})] M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = \{ [T(\text{HCl}) V(\text{HCl}) / M(^{1/1}\text{HCl})] - [T(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH})] \} \times \\ \times M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / V_{\text{п}}.$$

3. Определение по остатку (второй вариант) основано на реакции аммонийной соли с точно измеренным количеством стандартного раствора щелочи при кипячении, в результате чего удаляется аммиак, при этом расходуется эквивалентное соли количество щелочи. Остаток щелочи определяют титрованием стандартным раствором кислоты. Уравнение реакций и расчет следующие:



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}).$$

Выполнение определения. Раствор анализируемого образца готовят, как указано выше. Пипеткой переносят аликвотные части $V_{\text{п}}$ анализируемого раствора в колбы для титрования и добавляют заведомо избыточное точно измеренное количество (обычно 2 пипетки) стандартного раствора щелочи. Смесь в колбах нагревают на песочной бане до полного удаления NH_3 (проба на полноту удаления – по отсутствию черного пятна на фильтровальной бумаге, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). После охлаждения в колбы добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в оранжевую. Средний расход титранта определяют по результатам 5–7 титрований.

Содержание аммонийной соли m (в граммах) рассчитывают по формулам:

$$m = (c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \bar{V}) M(^{1/1}\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = \{ [T(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH})] - [T(\text{HCl}) \bar{V} / M(\text{HCl})] \} \times \\ \times M(^{1/1}\text{NH}_4\text{Cl}) V_{\text{к}} / V_{\text{п}}.$$

Задание. Определить содержание соли аммония способом по указанию преподавателя; рассчитать рН в ТЭ для этого способа; обосновать выбор индикатора для фиксирования КТТ.

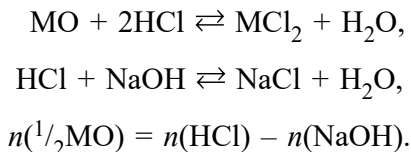
Работа 4. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю

Определение азота в органических соединениях основано на нагревании вещества с концентрированной серной кислотой в присутствии ионов Hg^{2+} в качестве катализатора. При этом образуется соль аммония, содержание которой определяют методом отгонки, как описано выше (см. работу 3).

Выполнение определения. Навеску определяемого вещества переносят в круглодонную колбу вместимостью 800 мл, добавляют 10 г безводного Na_2SO_4 , 0,6–0,8 г оксида ртути и вливают 25 мл концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагревают находящуюся в наклонном положении колбу на небольшом пламени. Смесь начинает пениться и чернеет. Когда вспенивание ослабевает, пламя увеличивают так, чтобы жидкость слабо кипела. После того как раствор становится бесцветным, нагревают еще 15 мин и дают колбе остыть до 50 °С. При этом жидкость в колбе застывает, превращаясь в плотную массу. Осторожно вливают в нее 200 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения массы. Охлаждают раствор до комнатной температуры, вливают 10 мл 5%-го раствора K_2S для осаждения ртути, добавляют раствор NaOH и отгоняют аммиак как описано выше при определении солей аммония [см. работу 3 (п. 2)].

Работа 5. Определение некоторых оксидов и карбонатов

Определение малорастворимых в воде оксидов (CaO , MgO , BaO , SrO) и карбонатов (CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) основано на растворении оксида или карбоната в точно известном избыточном количестве стандартного раствора кислоты с последующим титрованием остатка кислоты стандартным раствором щелочи. Протекающие при этом реакции и расчет числа молей эквивалента определяемого вещества следующие:



Выполнение определения. Навеску оксида или карбоната g переносят в коническую колбу, добавляют 50–70 мл стандартного раствора кислоты и растворяют навеску при слабом нагревании. Раствор количественно переносят в мерную колбу V_k , ополаскивают коническую колбу стандартным раствором кислоты и им же доводят объем раствора до метки. Аликвотные части раствора V_{π} пипеткой переносят в колбы для титрования, добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором щелочи до перехода розовой окраски индикатора в оранжевую. Проводят 5–7 параллельных определений и находят $\bar{V}(\text{NaOH})$.

Содержание (в граммах) оксида (карбоната) рассчитывают по формулам:

$$m(\text{MO}) = \{ [c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})] M(^{1/2}\text{MO}) V_k \} / (1000 \cdot V_{\pi}),$$

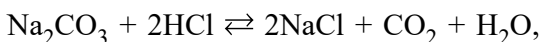
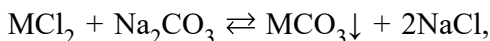
$$m(\text{MO}) = \left[\frac{T(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} - \frac{T(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} \right] M(^{1/2}\text{MO}) \frac{V_k}{V_{\pi}},$$

$$c \% = m(\text{MO}) \cdot 100 / g.$$

Задание. Рассчитать пределы скачка титрования; определить содержание CaO (MgO , BaO , SrO , CaCO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, SrCO_3 , BaCO_3) в образце.

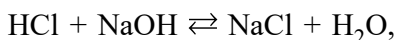
Работа 6. Определение солей щелочноземельных металлов

Определение растворимых в воде солей магния, кальция, стронция и бария основано на осаждении карбонатов кальция, стронция, бария и основного карбоната магния избытком стандартного раствора Na_2CO_3 с последующим определением остатка карбоната-осадителя. Ниже приведены уравнения реакций и расчет:



$$n(^{1/2}\text{MCl}_2) = n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) - n(\text{HCl}).$$

Другой вариант основан на определении выпавшего осадка карбоната (количество эквивалентно исходному содержанию ионов металла) способом обратного титрования по следующим реакциям и формуле:



$$n(^{1/2}\text{MCl}_2) = n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}).$$

Выполнение определения. Аликвотные части раствора $V_{\text{п}}$ из мерной колбы $V_{\text{к}}$ переносят пипеткой в колбы для титрования, добавляют избыточное количество 0,2М-го раствора Na_2CO_3 и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой и растворяют в точно измеренном избыточном количестве стандартного раствора кислоты. Далее поступают как описано в методике определения малорастворимых в воде оксидов (карбонатов).

При определении методом титрования по остатку карбоната осадителя алиquotные части раствора $V_{\text{п}}$ переносят пипеткой в колбы для титрования, добавляют точно измеренное избыточное количество 0,2М-го стандартного раствора Na_2CO_3 и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, фильтрат и промывные воды собирают в колбу для титрования и титруют остаток неизрасходованного Na_2CO_3 , как описано в методике определения Na_2CO_3 (см. работу 1).

Задание. Рассчитать pH в начале и конце скачка титрования; определить содержание CaCl_2 (MgCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2).

Работа 7. Определение кислот

Определение одноосновных (монопротонных) сильных (HCl , HNO_3 , HClO_4 и др.) и средней силы кислот, таких как HClO_3 ($K_a = 1,6 \cdot 10^{-1}$), HClO_2 ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$), CCl_3COOH ($K_a = 2,0 \cdot 10^{-1}$), CHCl_2COOH ($K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$), CH_2ClCOOH ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$), не представляет затруднений, если в растворе находится одна кислота. Содержание кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого или метилового красного. Дифференцированное определение смеси сильных кислот в водных растворах невозможно, можно определить только общую кислотность.

Определение слабых индивидуальных одноосновных (монопротонных) кислот, таких как HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 6,2 \cdot 10^{-5}$), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})\text{COOH}$ ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$), также не представляет особых затруднений в тех случаях, когда растворимость кислоты в воде позволяет приготовить ее 0,1–0,01М-ный раствор. Такие кислоты обычно определяют титрованием стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина. Однако в каждом конкретном случае необходимо рассчитать pH начала и конца скачка титрования, а также pH в ТЭ, учитывая растворимость кислоты в воде при комнатной температуре, и подобрать соответствующий индикатор.

Определение многоосновных (полипротонных) кислот H_nA последовательным титрованием по ступеням диссоциации и смесей типа $H_nA + H_{n-1}A^-$; $H_{n-1}A^- + H_{n-2}A^{2-}$, как и дифференцированное определение смесей двух одноосновных кислот, возможно при соблюдении двух условий:

- 1) $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$, т. е. наблюдаются два скачка титрования;
- 2) $K_2 \geq 10^{-7}$, т. е. индикатором можно зафиксировать второй скачок титрования. Определить содержание каждой из двух кислот в растворе их смеси можно и в том случае, когда $K_{a1}/K_{a2} < 10^4$, т. е. когда обе кислоты титруются только совместно и можно зафиксировать индикатором только один скачок титрования, соответствующий их суммарному оттитрованию. Но при этом нужно знать массу (навеску g) смеси кислот. Титрованием смеси кислот стандартным раствором щелочи определяют расход титранта $V(\text{NaOH})$ на реакцию взаимодействия с обеими кислотами. Тогда суммарное число молей эквивалентов кислот равно:

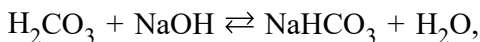
$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) / 1000 = n(\text{HA}_1) + n(\text{HA}_2).$$

С другой стороны,

$$g = n(\text{HA}_1) M(\text{HA}_1) + n(\text{HA}_2) M(\text{HA}_2).$$

Решая эту систему двух уравнений, находят содержание каждой из кислот. Аналогично можно определить даже содержание каждой из трех кислот в растворе их смеси.

П р и м е ч а н и е. Растворимость CO_2 в воде достаточно велика (0,20–0,17 г/100 г H_2O при 15–20 °С), и угольная кислота ($K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$) титруется раствором щелочи до гидрокарбоната по реакции:



что фиксируется по фенолфталеину и приводит к завышенным результатам при определении слабых кислот по фенолфталеину.

Для предотвращения такой погрешности необходимо соблюдать следующие рекомендации: 1) удалять из используемой для приготовления растворов дистиллированной воды CO_2 кипячением и защищать воду и растворы от контакта с атмосферой; 2) титруемый раствор перемешивать умеренно; 3) считать законченным титрование по фенолфталеину, если появившаяся розовая окраска сохраняется 10–15 с.

Выполнение определения. В колбы для титрования переносят пипеткой аликвотные части анализируемого раствора V_{Π} из мерной колбы V_K , добавляют 1 или 2 капли раствора соответствующего индикатора и титруют стандартным раствором щелочи 5–7 проб. По результатам титрований находят средний расход титранта и рассчитыва-

ют содержание кислоты (в граммах) по титру и концентрации титранта по следующим формулам:

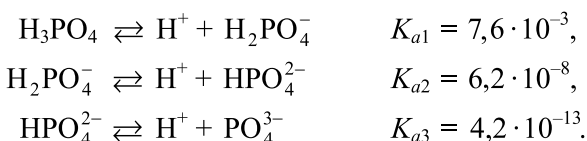
$$m(\text{H}_n\text{A}) = c(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M[f_{\text{экв}}(\text{H}_n\text{A})\text{H}_n\text{A}] V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{H}_n\text{A}) = T(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M[f_{\text{экв}}(\text{H}_n\text{A})\text{H}_n\text{A}] V_{\text{к}} / [M(\text{NaOH}) V_{\text{п}}].$$

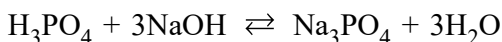
Задание. Определить содержание одной из кислот – муравьиной, уксусной, щавелевой, янтарной, бензойной, салициловой (по указанию преподавателя), рассчитав для этого пределы скачка титрования и pH раствора в ТЭ; подобрать два индикатора, написать методику определения.

Определение H_3PO_4

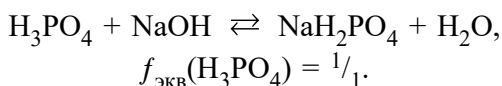
Фосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням:



Хотя $K_{a1} : K_{a2} > 10^4$ и $K_{a2} : K_{a3} > 10^4$, но $K_{a3} < 10^{-7}$, поэтому оттитровать фосфорную кислоту как трехосновную в водном растворе щелочью по реакции

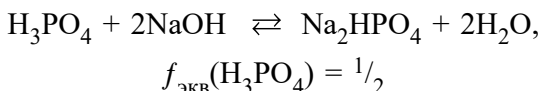


невозможно. На кривой титрования наблюдаются только два скачка pH, соответствующие последовательному титрованию по первой и второй ступени диссоциации. При титровании по первой ступени по реакции



Для фиксирования КТТ используют индикатор метиловый оранжевый (интервал pH перехода окраски: 3,1–4,4, рТ = 3,8).

При титровании H_3PO_4 как двухосновной кислоты по реакции



применяют индикатор фенолфталеин (интервал pH перехода окраски: 8,2–10,0, рТ = 9). Кривая титрования H_3PO_4 приведена на рис. 13.10.

Выполнение определения. 1. Для определения H_3PO_4 по метилово-оранжевому отбирают пипеткой аликвотные части раствора $V_{\text{п}}$ из мерной колбы $V_{\text{к}}$ и переносят в колбы для титрования, добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют при перемешивании стандартным раствором щелочи до перехода окраски рас-

твора из розовой в оранжевую. Расход титранта измеряют с точностью до сотых долей миллилитра и по результатам 5–7 титрований находят среднее значение. Содержание (в граммах) фосфорной кислоты (или в пересчете на P_2O_5) рассчитывают по титру и концентрации стандартного раствора щелочи по следующим формулам:

$$m = c(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(1/1 \text{H}_3\text{PO}_4) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

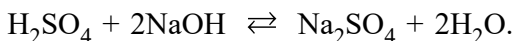
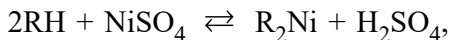
$$m = T(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(1/1 \text{H}_3\text{PO}_4) V_{\text{к}} / [M(\text{NaOH}) V_{\text{п}}].$$

2. Для определения H_3PO_4 по фенолфталеину к аликвотным частям раствора в колбы для титрования добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют при перемешивании стандартным раствором щелочи до появления устойчивой бледно-розовой окраски раствора. По результатам 5–7 титрований находят среднее значение расхода титранта и рассчитывают содержание H_3PO_4 , как указано выше.

Задание. Рассчитать pH раствора до начала титрования в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание H_3PO_4 в растворе по метиловому оранжевому и по фенолфталеину; объяснить принцип подбора индикатора при определении фосфорной кислоты.

Работа 8. Определение солей с использованием ионного обмена

Определение растворимых в воде солей одно- и многовалентных катионов (NiSO_4 , CuSO_4 , CdSO_4 , ZnSO_4 , FeCl_3 , KCl , NaCl и др.) основано на том, что при пропускании раствора соли через колонку с катионитом в H-форме происходит обмен катиона соли на ионы водорода, при этом выделяется кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе. Выделившуюся кислоту определяют титрованием стандартным раствором щелочи (см. определение кислот) по следующим реакциям:



Выполнение определения. Через колонку с катионитом в H-форме (марки КУ-2 и др.) пропускают аликвотную часть раствора $V_{\text{п}}$ из мерной колбы $V_{\text{к}}$ со скоростью 2 капли в 1 с. Вытекающий из колонки раствор собирают в колбу для титрования. Затем через катионит пропускают порциями по 10–15 мл 60–100 мл дистиллированной воды. Новую порцию воды наливают тогда, когда уровень жидкости в колонке достигает поверхности катионита. Промывные воды собирают в ту же колбу. Проверяют полноту вымывания выделившейся кислоты по метиловому оранжевому: капля элюата на часовом стекле должна иметь нейтральную реакцию. Содержимое колбы титруют стандарт-

ным раствором щелочи в присутствии 1 или 2 капель раствора подходящего индикатора. Определение повторяют 3–5 раз.

Катионит в колонке регенерируют, для чего пропускают через колонку 2М-ный раствор HCl (200 мл) с последующим отмыванием катионита от кислоты дистиллированной водой (проверка по метиловому оранжевому). Содержание (в граммах) NiSO_4 рассчитывают по среднему расходу титранта по титру и концентрации раствора щелочи по следующим формулам:

$$m = c(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(^{1/2}\text{NiSO}_4) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{NaOH}) \bar{V}(\text{NaOH}) M(^{1/2}\text{NiSO}_4) V_{\text{к}} / [M(\text{NaOH}) V_{\text{п}}].$$

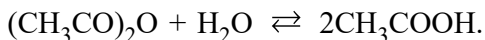
Задание. Рассчитать pH раствора в начале и конце скачка титрования; подобрать индикатор и определить содержание NiSO_4 (CuSO_4 , CdSO_4 , ZnSO_4) в растворе.

Работа 9. Определение спиртов

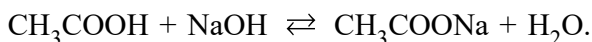
Определение спиртов основано на реакции ацилирования их уксусным ангидридом, на что расходуется эквивалентное содержанию спирта количество ангидрида:



Остаток уксусного ангидрида переводят в уксусную кислоту добавлением воды:



Уксусную кислоту, образовавшуюся по этим двум реакциям, титруют стандартным раствором щелочи (расход титранта V_1):



Для определения количества уксусного ангидрида, введенного в реакцию, к аликвотной части уксусного ангидрида приливают воду и титруют образовавшуюся уксусную кислоту стандартным раствором щелочи (расход титранта \bar{V}_2). Расход титранта, равный разности объемов $\bar{V}_2 - \bar{V}_1$, эквивалентен количеству спирта.

Определению спиртов мешают соединения с функциональными группами, способными ацилироваться (вода, амины, гидроксилсодержащие соединения и др.).

Выполнение определения. Навеску спирта 1–5 г помещают в коническую колбу с пришлифованным обратным холодильником, вносят пипеткой аликвотную часть (20 мл) раствора уксусного ангидрида в пиридине (1:7), устанавливают холодильник и нагревают 15 мин при 100 °С. По охлаждении раствора к нему добавляют 20 мл дис-

тиллированной воды (осторожно!), дают остыть раствору и титруют в присутствии 2 капель фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. В аликвотную часть раствора уксусного ангидрида в пиридине (1:7) добавляют воду и титруют стандартным раствором NaOH. Определения повторяют 5–7 раз и находят средние значения объемов. Содержание (в граммах) спирта рассчитывают по формулам:

$$m = c(\text{NaOH}) (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) M(\text{ROH})/1000,$$

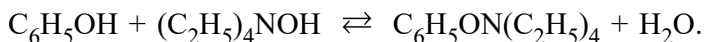
$$m = T(\text{NaOH}) (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) M(\text{ROH})/M(\text{NaOH}).$$

Задание. Обосновать выбор индикатора; определить содержание спирта (этанола, пропанола и др.).

Работа 10. Определение фенолов в неводных растворах

Фенолы, крезолы, нафтолы в водных растворах являются очень слабыми кислотами, например $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1,0 \cdot 10^{-10}$, и поэтому не могут быть определены титрованием стандартным раствором щелочи. Кислотные свойства фенолов усиливаются в среде амфипротных (ацетон, метилэтилкетон), диполярных апротонных (диметилформамид) и протофильных растворителей (пиридин, гидразин; например в среде гидразина $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 5,0 \cdot 10^{-3}$). Следовательно, они могут быть определены прямым титрованием.

Выполнение определения. Навеску фенола, взятую из расчета приготовления 0,05М-го раствора, переносят в мерную колбу $V_{\text{к}}$, растворяют в ацетоне (или метилэтилкетоне). Объем раствора доводят ацетоном (метилэтилкетон) до метки, закрывают пробкой и перемешивают. На титрование отбирают пипеткой аликвотные части раствора $V_{\text{п}}$ (не засасывать ртом!), приливают 25 мл ацетона, добавляют 1–2 капли раствора индикатора азофиолетового и титруют стандартным бензольно-метаноловым раствором гидроксида тетраэтиламмония или тетрабутиламмония до перехода окраски индикатора из оранжевой в голубую:



Проводят 5–7 титрований и находят средний расход титранта. Содержание (в граммах) фенола рассчитывают по формулам:

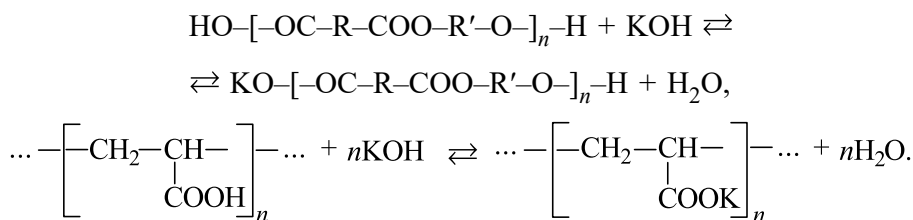
$$m = c((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}) \bar{V}((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}) M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}) \bar{V}((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}) M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) V_{\text{к}} / [M((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}) V_{\text{п}}].$$

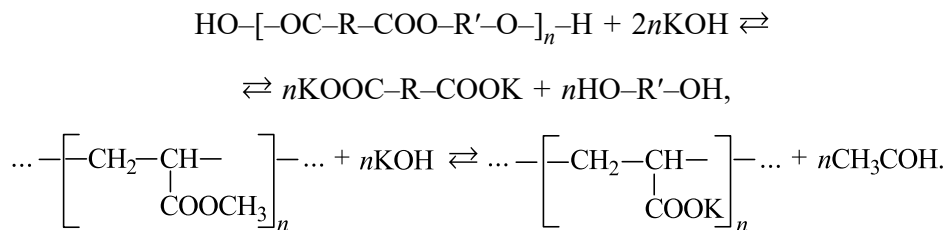
Задание. Обосновать принцип выбора растворителя; определить содержание фенола (или *о*-, *м*-крезола).

Работа 11. Определение кислотного числа и числа омыления в полимерах

Карбоксильные группы в молекуле полимера могут быть концевыми (в полиэфирах, полиамидах) или боковыми ответвлениями цепи (в полиакриловой, полиметакриловой кислотах). Они взаимодействуют со щелочью по следующим реакциям:



Сложноэфирные группы могут находиться как в основной цепи полимера, так и в боковой. При омылении полимеров происходят следующие реакции:



Кислотное число – число миллиграммов KOH, требуемое на титрование свободных карбоксильных групп в 1 г полимера. *Число омыления* – число миллиграммов KOH, необходимое для связывания свободных карбоксильных групп и омыления сложноэфирных групп, содержащихся в 1 г полимера.

Определение кислотного числа основано на прямом титровании свободных карбоксильных групп полимера стандартным раствором щелочи. Число омыления определяют способом обратного титрования, основанным на взаимодействии карбоксильных и сложноэфирных групп с точно известным избыточным количеством щелочи с последующим титрованием его остатка стандартным раствором кислоты.

Выполнение определения. Определение кислотного числа. Навеску *g* полимера приблизительно 0,5–1,0 г растворяют в подходящем предварительно нейтрализованном растворителе в кони-

ческой колбе вместимостью 250 мл, добавляют 5–7 капель фенолфталеина и титруют стандартным 0,5М-ным спиртовым раствором КОН до появления устойчивой розовой окраски. Проводят 5–7 титрований и находят средний расход титранта $\bar{V}(\text{КОН})$. Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$\text{Кислотное число} = T(\text{КОН}) \bar{V}(\text{КОН}) \cdot 1000/g.$$

О п р е д е л е н и е ч и с л а о м ы л е н и я. Навеску g полимера 0,5–1,0 г переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой аликвотную часть (25 мл) стандартного 0,5М-го раствора КОН. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают ее на водяной бане 3 ч. Для омыления некоторых труднорастворимых в КОН полимеров требуется 12–24 ч. Затем к полученному раствору, не охлаждая раствор, добавляют 5–7 капель фенолфталеина и титруют стандартным 0,5М-ным раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Определение проводят 5–7 раз и находят средний расход титранта $\bar{V}'(\text{HCl})$. По той же методике проводят титрование холостой пробы (без навески полимера) и находят среднее значение объема $\bar{V}''(\text{HCl})$. Число омыления рассчитывают по формуле:

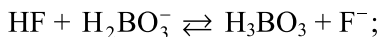
$$\text{Число омыления} = T(\text{HCl/КОН})(\bar{V}''(\text{HCl}) - \bar{V}'(\text{HCl})) \cdot 1000/g.$$

Задание. Обосновать выбор индикатора; определить кислотное число и число омыления в полиэфире.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Поясните на конкретном примере принцип титриметрического метода анализа.
2. Какие типы реакций используют в титриметрическом методе анализа?
3. Каким требованиям должны удовлетворять химические реакции, используемые для титриметрических определений?
4. В каких единицах выражают молярность (M), титр (T), титр по определяемому веществу ($T(B/A)$)?
5. Поясните, как проводят определение способами прямого, обратного титрования и титрования заместителя.
6. Рассчитайте значение K_{b1} сопряженного с HCO_3^- основания, если известно, что $pK_{a1} = 6,36$; $pK_{a2} = 10,32$. (Ответ: $2,1 \cdot 10^{-4}$.)
7. Известно, что pK_a кислоты HA в безводном метиловом спирте ($pK_s = 16,7$) равна 6,0. Рассчитайте значение K_b сопряженного основания A^- в метиловом спирте? ($2,0 \cdot 10^{-11}$.)

8. Определите рН безводного этанола, если $pK_s = 12,6$.
9. Рассчитайте значение константы равновесия приведенной ниже реакции. Будет ли эта реакция протекать слева направо (без учета образования комплекса BF_4^-)?



$$pK_a(H_3BO_3) = 9,24; \quad pK_a(HF) = 3,14.$$

10. В каких растворителях и почему необходимо учитывать образование ионных пар?
11. Рассчитайте значение концентрации $c[f_{\text{экр}}(A)A]$ для:
- а) 0,1М-го раствора H_2SO_4 ;
 - б) раствора, содержащего 0,5600 г КОН в 1000 мл;
 - в) хлористоводородной кислоты: $\rho = 1,100$ г/мл и $c = 20,39\%$ (масс.);
 - г) раствора H_2SO_4 с $T(H_2SO_4) = 0,004900$ г/мл.
12. До какого объема нужно разбавить 100 мл 0,1М-го раствора H_2SO_4 , чтобы получить 0,1н-ный раствор?
13. Сколько молей вещества содержится:
- а) в 100 мл раствора HCl с $T = 0,003646$ г/мл;
 - б) в 10 мл раствора KOH с $T = 0,05600$ г/мл?
14. Сколько молей $NaOH$ потребуется на реакцию с хлороводородом, содержащимся в 100 мл его 0,05н-го раствора?
15. Растворы каких веществ используют в качестве стандартных в методе кислотно-основного титрования?
16. Какие стандартные растворы называют первичными и какие вторичными?
17. Каким требованиям должны отвечать вещества, чтобы из них можно было приготовить первичный стандарт?
18. Сколько миллилитров хлористоводородной кислоты (ЧДА, $c = 34,18\%$ (масс.), $\rho = 1,17$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 0,1М-го раствора HCl ?
19. Сколько миллилитров $NaOH$ с концентрацией, равной 40,00% (масс.), и $\rho = 1,43$ г/мл нужно взять для приготовления 250 мл 0,05М-го раствора?
20. Какую навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($pK_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $pK_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$) марки х. ч. нужно взять для приготовления 100 мл раствора первичного стандарта для определения характеристик приблизительно 0,1М-го раствора $NaOH$?
21. Какую навеску $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ марки ЧДА нужно взять для определения характеристик приблизительно 0,1М-го раствора HCl способом отдельных навесок, чтобы на ее титрование шло 15,00 мл раствора HCl ?

22. На титрование навески 0,3052 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ израсходовано 10,00 мл раствора NaOH . Какова молярная концентрация раствора NaOH ?
23. Сформулируйте правило выбора индикатора для кислотно-основного титрования.
24. Какие типы индикаторных погрешностей Вы знаете?
25. Укажите качественный состав титруемого раствора на всех этапах титрования для случаев, указанных в таблице:

Титрант	Титруемое вещество	Титрант	Титруемое вещество
1. HCl	NH_4OH	6. NaOH	HCOOH
2. HClO_4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	7. NaOH	NaHSO_4
3. HCl	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	8. KOH	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
4. HCl	NaHCO_3	9. KOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$
5. HClO_4	KOH	10. NaOH	ClCH_2COOH

26. Какими свойствами обладают титруемые растворы на втором этапе титрования для случаев 1, 4, 8 из вышеприведенной таблицы?
27. Какая среда титруемого раствора будет в точке эквивалентности для случаев 2, 4, 5, 7, 10 из таблицы к задаче 25? По каким формулам рассчитывают $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в титруемом растворе для случаев: 1 и 6 – до начала титрования, 2 и 8 – на втором этапе титрования, 10 – в точке эквивалентности, 3 – на четвертом этапе титрования?
28. Какой момент называют скачком титрования? Когда он начинается и заканчивается?
29. Каково практическое значение кривых титрования?
30. Какому случаю: титрованию двухосновной кислоты или титрованию смеси двух кислот ($c_1 \neq c_2$) раствором щелочи, соответствует кривая титрования на рис. 13.18?

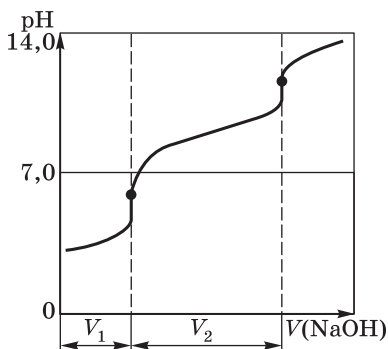


Рис. 13.18. К задаче 30

31. Кривая титрования CH_3COOH раствором щелочи представлена на рис. 13.19. Как изменится положение кривой, если титровать раствор CH_3COOH той же концентрации, но содержащий CH_3COONa , и $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa})$?

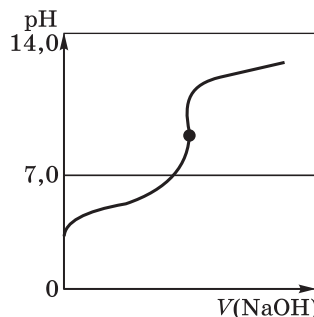


Рис. 13.19. К задаче 31

32. Определите соответствие кривых титрования на рис. 13.20 следующим случаям титрования:

а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 6,2 \cdot 10^{-5}$); б) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$); в) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ($K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$) раствором щелочи; г) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$); д) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{p}K_{b1} = 3,68$, $\text{p}K_{b2} = 7,63$) раствором HCl ?

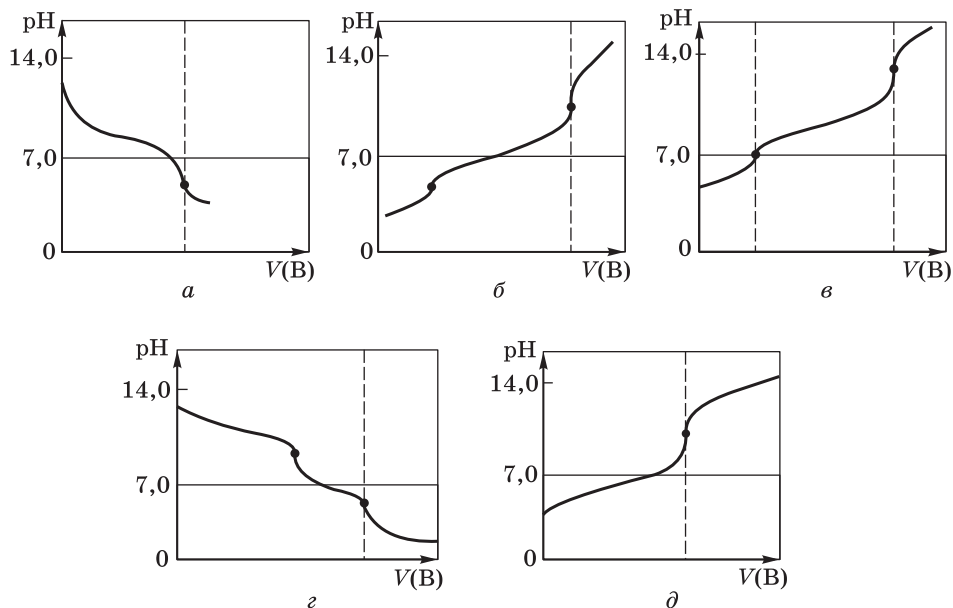


Рис. 13.20. К задаче 32

33. Титрованию раствора какого вещества: NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 или смеси двух из них, соответствуют приведенные на рис. 13.21 кривые титрования?

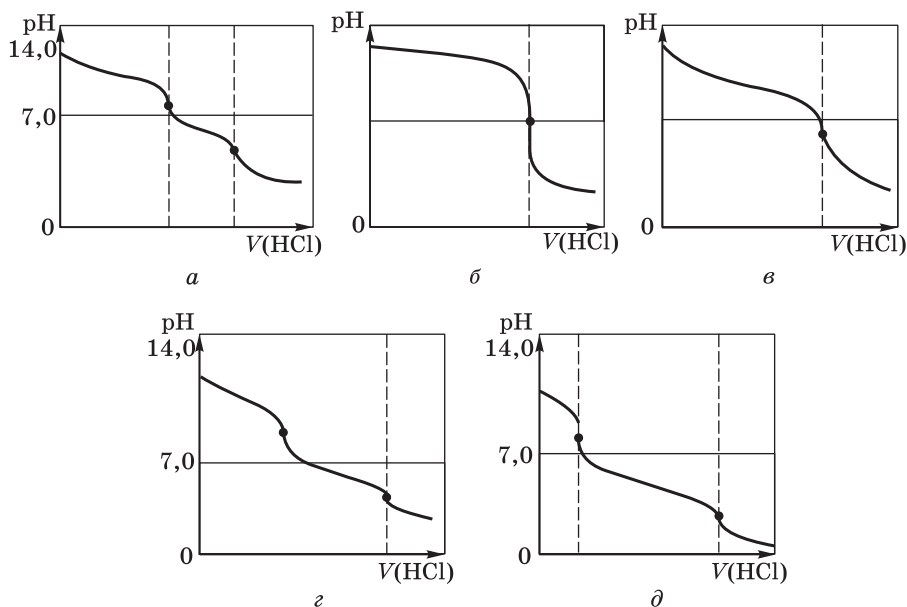


Рис. 13.21. К задаче 33

34. Титрованию раствора какой кислоты или смеси кислот:

- H_2SO_4 ($K_{a1} \gg 1$, $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$);
 - $\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{CHCOOH}$ ($K_{a1} = 3,5 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 8,9 \cdot 10^{-6}$);
 - $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ($K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-7}$, $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$);
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$);
 - HCl ($K_a \gg 1$), соответствуют приведенные на рис. 13.22 кривые титрования?
35. От каких факторов зависит скачок титрования?
36. Рассчитайте пределы скачка титрования 0,01М-го раствора $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$) 0,01М-ным раствором щелочи.
37. Рассчитайте пределы скачка титрования 0,01М-го раствора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($K_b = 1,2 \cdot 10^{-3}$) 0,01М-ным раствором HCl .
38. В процессе титрования к 20,00 мл 0,02222М-го раствора $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$) прилито 15,00 мл 0,03333М-го раствора KOH . Рассчитайте pH титруемого раствора.
39. В каких случаях кислотно-основного титрования ТЭ совпадает с точкой нейтральности?

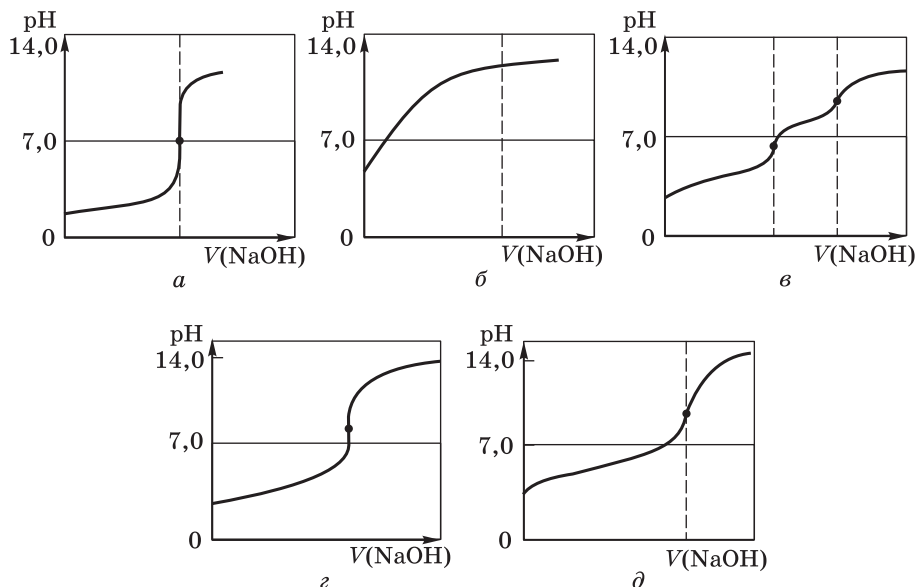


Рис. 13.22. К задаче 34

40. Какие из указанных веществ можно определить методом кислотно-основного титрования их водных растворов:
 $(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{COOH})_2$ ($K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$, $K_{a2} = 2,3 \cdot 10^{-6}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-10}$), HIO ($K_a = 2,3 \cdot 10^{-11}$), $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ($K_{a1} = 1,1 \cdot 10^{-5}$, $K_{a2} = 4,0 \cdot 10^{-6}$), NaHSO_4 ($K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$), NaH_2PO_4 ($K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$)?
41. Какие из указанных ниже веществ можно определить последовательным титрованием раствором HCl или NaOH по ступеням диссоциации: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ ($K_{b1} = 1,2 \cdot 10^{-4}$, $K_{b2} = 9,8 \cdot 10^{-8}$), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ($K_{a1} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$), H_2SO_4 ($K_{a1} \gg 1$, $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$), H_3PO_4 ($K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$)?
42. Какие из веществ – KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 или смесь каких двух из них – находятся в растворе, если на титрование его аликвотной части в присутствии фенолфталеина идет V_1 , а на титрование такой же аликвотной части в присутствии метилового оранжевого – V_2 раствора HCl (см. ниже)?

Раствор пробы	1	2	3	4	5
V_1 , мл	10,00	15,00	15,00	5,00	5,00
V_2 , мл	15,00	15,00	10,00	10,00	15,00

43. На титрование аликвотной части раствора $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ в присутствии фенолфталеина израсходовано 10,00 мл 0,1000М-го раствора HCl , а на титрование такой же аликвотной части в присутствии метилового оранжевого – 17,00 мл того же раствора HCl . Рассчитайте содержание компонентов смеси в растворе.
44. Пробу раствора смеси $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 мл) разбавили в мерной колбе на 200 мл до метки. На титрование 10,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовано 17,00 мл раствора NaOH с $T = 0,004000$ г/мл, а на дотитровывание раствора в присутствии фенолфталеина – еще 8,00 мл того же раствора NaOH . Рассчитайте содержание компонентов смеси в 1 л раствора.
45. Оттитрованы две одинаковые аликвотные части раствора смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$: одна – в присутствии метилового оранжевого, при этом израсходовано 12,00 мл 0,1000М-го раствора NaOH , другая – в присутствии фенолфталеина, расход того же титранта составил 85,00 мл. Рассчитайте содержание компонентов смеси в растворе.
46. Из 10 мл технической серной кислоты приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовано 26,00 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004900$ г/мл. Рассчитайте молярность технической серной кислоты.
47. Навеска известняка 0,0850 г растворена в 40,00 мл раствора HCl с $T = 0,003645$ г/мл в мерной колбе вместимостью 100 мл, объем раствора доведен до метки. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 10,00 мл 0,0500М-го раствора NaOH . Рассчитайте содержание (в %) CaCO_3 в известняке.
48. Пробу 10,00 мл спиртового раствора этилацетата разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки; 10,00 мл полученного раствора прокипятили в колбе с обратным холодильником с 20 мл 0,1100М-го раствора NaOH . После охлаждения раствор оттитровали 4,00 мл раствора HCl с $T = 0,001823$ г/мл. Рассчитайте содержание $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ в пробе.
49. Пробу раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ сначала обработали 20 мл раствора Na_2CO_3 с $T = 0,005247$ г/мл. Затем полученный осадок отфильтровали и промыли водой. Фильтрат и промывные воды собрали и в присутствии метилового оранжевого оттитровали 7,25 мл 0,1010М-го раствора HCl . Рассчитайте содержание нитрата кальция в пробе.

50. Навеска 0,1617 г нитрата аммония обработана при кипячении 20,00 мл 0,1615М-го раствора NaOH. После охлаждения полученный раствор оттитрован 22,55 мл 0,05460М-го раствора HCl. Рассчитайте содержание азота в навеске.
51. Через колонку с катионитом в Н-форме пропустили 25,00 мл раствора NiSO_4 . Элюат оттитрован 22,86 мл 0,1750М-го раствора NaOH. Рассчитайте молярность раствора NiSO_4 .
52. Навеска 0,8007 г образца технического сульфата аммония обработана 15 мл 30%-го водного раствора формальдегида. Через 10 мин полученный раствор оттитрован 15,25 мл 0,1249М-го раствора KOH. Рассчитайте содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в образце.
53. Навеска 0,2315 г образца технического гидрофосфата аммония обработана в приборе для отгонки 50 мл 40%-го раствора NaOH при кипячении. Выделяющийся аммиак поглощен 40 мл 0,0510М-го раствора H_2SO_4 . После отгонки аммиака раствор H_2SO_4 , поглотивший NH_3 , оттитрован 11,12 мл 0,09000М-го раствора NaOH. Рассчитайте содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в образце.
54. На титрование навески 0,2028 г Na_2CO_3 по фенолфталеину израсходовано 30,00 мл раствора HCl. Рассчитайте концентрацию раствора HCl. (Ответ: 0,06400 моль/л.)
55. Навеска образца H_3PO_4 3,0000 г разбавлена водой, на ее титрование израсходовано 20,85 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5) = 0,006538$ г/мл. Сколько процентов P_2O_5 содержится в образце? (4,57%.)
56. После пропускания газовой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ через 50,00 мл 0,2000М NaOH раствор оттитрован по фенолфталеину 50,0 мл 0,1200М HCl, при дотитровывании по метиловому оранжевому израсходовано еще 33,33 мл того же титранта. Сколько граммов CO_2 содержалось в порции пропущенного через раствор NaOH газа? (0,1760 г.)
57. Навеску образца 0,3100 г, содержащего этиленгликоль, обработали при кипячении точно измеренным объемом раствора уксусного ангидрида в пиридине. Полученный раствор разбавили водой и через 5 мин оттитровали 5,00 мл 0,10000М-го раствора NaOH. Такой же объем раствора уксусного ангидрида в пиридине разбавили водой и через 5 мин оттитровали 35,00 мл того же раствора NaOH. Сколько процентов этиленгликоля содержалось в пробе? (30,00%.)
58. Навеску образца, содержащего *m*-крезол, растворили в ацетоне и оттитровали 7,50 мл 0,1015М-го бензольно-метанолового раствора гидроксида тетрабутиламмония. Какое количество *m*-крезола содержится в навеске? (0,08221 г.)

59. Какие растворители называются:
а) протонными, амфипротными, протофильными;
б) протолитическими и апротонными;
в) дипольными апротонными?
Приведите примеры.
60. Перечислите достоинства неводных растворителей, применяемых в методе кислотно-основного титрования.
61. Какой физический смысл имеет константа автопротолиза растворителя (K_s)? Напишите реакции самоионизации этанола, уксусной кислоты и жидкого аммиака, а также выражения K_s для этих растворителей.
62. Какие константы равновесия характеризуют кислотно-основные свойства растворителя?
63. Предложите подходящий растворитель для кислотно-основного титрования следующих соединений (на основании справочных данных по их константам диссоциации): CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
64. Напишите уравнения реакций кислотно-основного взаимодействия HClO_4 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ с CH_3COOH .

ЛИТЕРАТУРА

- Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 351 с.
- Карпетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. – М.: Высшая школа, 1981. – 333 с.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии: учебник для химико-технологических вузов. 3-е изд. перераб. и доп.: в 2 кн. Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. Кн. 1 – 471 с.; Кн. 2 – 456 с.
- Янсон Э. Ю., Путинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 260 с.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 т. / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. Т. 1 – 479 с.; Т. 2 – 438 с.
- Анорганикум: в 2 т. Т. 2: Химический анализ / пер. с нем. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1984. – 632 с.

- Гурецкий И. Я., Кузнецова Л. Б., Оганесян Л. Б.* Методические указания к практическим работам по методам кислотно-основного титрования. – М.: Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. – 47 с.
- Бишоп Э.* Индикаторы. Справочное руководство: в 2 т. / под ред. Э. Бишопа: пер. с англ. под ред. И. Н. Марова. – М.: Мир, 1976. Т. 1 – 496 с.; Т. 2 – 446 с.
- Хольцбеxер З.* и др. Органические реагенты в неорганическом анализе / пер. с чешск. под ред. З. З. Высоцкого. – М.: Мир, 1979. – 752 с.

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

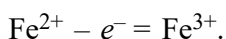
В основе многих методов обнаружения, определения и разделения веществ лежат окислительно-восстановительные (редокс) реакции. Титриметрические методы, в которых в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей, называют *окислительно-восстановительными*, или *редоксметрическими*, методами титрования.

14.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

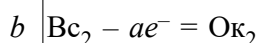
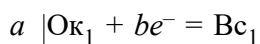
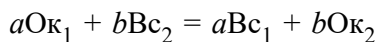
Из всех типов химических реакций, используемых в количественном анализе, окислительно-восстановительные – наиболее сложные по механизму. Тем не менее можно установить некоторую аналогию для окислительно-восстановительных реакций и реакций кислотно-основного взаимодействия: обмен электронов в окислительно-восстановительных реакциях и обмен протонов при кислотно-основном взаимодействии; восстановитель (донор электронов) аналогичен кислоте – донору протонов, окислитель – аналог основания; окисленная и восстановленная формы составляют сопряженную пару подобно кислотной и основной формам; соотношение концентраций этих форм количественно характеризует окислительную способность системы (потенциал системы) и кислотность (pH) соответственно.

14.1.1. Окислительно-восстановительные системы

Отличительным признаком редокс-реакций является перенос электронов между реагирующими частицами – ионами, атомами, молекулами, комплексами, в результате чего изменяется степень окисления реагирующих частиц, например:



Поскольку электроны не могут накапливаться в растворе, одновременно должны проходить два процесса – потери и приобретения, т. е. процесс окисления одних и восстановления других частиц. Таким образом, любая окислительно-восстановительная реакция всегда может быть представлена в виде двух полуреакций:



Исходная частица и продукт каждой полуреакции составляют *окислительно-восстановительную пару*, или *систему*. Так, в вышеприведенных полуреакциях Вс_1 является сопряженным с Ок_1 , а Ок_2 сопряжен с Вс_2 .

В качестве доноров или акцепторов электронов могут выступать не только частицы, находящиеся в растворе, но и электроды. В этом случае окислительно-восстановительная реакция происходит на границе электрод/раствор, которая называется *электрохимической границей*.

Окислительно-восстановительные реакции, как и все химические реакции, в той или иной мере обратимы. Направление реакций определяется соотношением электронодонорных свойств компонентов системы одной окислительно-восстановительной полуреакции и электроноакцепторных свойств второй (при условии постоянства факторов, влияющих на смещение равновесных химических реакций). Перемещение электронов в ходе окислительно-восстановительных реакций приводит к возникновению потенциала. Таким образом, потенциал, измеренный в вольтах, служит мерой окислительно-восстановительной способности соединения*.

Стандартные потенциалы. Для количественной оценки окислительных (восстановительных) свойств системы в раствор погружают электрод из химически инертного (индифферентного) токопроводящего материала (см. разд. 2.4). На границе раздела фаз электрод/раствор происходит электронообменный процесс, приводящий к возникновению потенциала, являющегося функцией активности электронов в растворе. Значение потенциала тем больше, чем выше окислительная способность раствора.

Абсолютное значение потенциала системы измерить нельзя. Однако если выбрать одну из окислительно-восстановительных систем в качестве стандартной, то относительно нее становится возможным

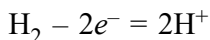
* Потенциал системы равен работе, необходимой для перемещения единичного положительного заряда из бесконечности в данную систему.

измерение потенциала любой другой окислительно-восстановительной системы, независимо от выбранного индифферентного электрода. В качестве стандартной выбирают систему $2\text{H}^+/\text{H}_2$, потенциал которой (при $p_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л при любой температуре) принят равным нулю. При таких условиях э. д. с. гальванической цепи

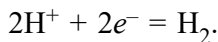
Стандартный водородный электрод	Раствор окислительно- восстановительной системы	Pt
------------------------------------	---	----

определяется составом раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару.

Потенциал любой окислительно-восстановительной системы, измеренный в стандартных условиях относительно водородного электрода, называют *стандартным потенциалом* (E^0) этой системы. Стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы принято считать положительным, если система выступает в качестве окислителя и на водородном электроде протекает полуреакция окисления



или отрицательным, если система играет роль восстановителя, а на водородном электроде происходит полуреакция восстановления



Абсолютное значение стандартного потенциала характеризует силу окислителя или восстановителя*.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы наиболее часто встречающихся окислительно-восстановительных систем приводятся в справочной литературе. В приложение 3 сведены некоторые из них.

Стандартный потенциал – термодинамическая стандартизированная величина. Она является очень важным физико-химическим и аналитическим параметром, позволяющим оценивать направление соответствующей реакции и рассчитывать активности реагирующих частиц в условиях равновесия.

Реальные потенциалы. Использование стандартных потенциалов применительно к конкретным растворам окислительно-восстановительных систем часто встречает серьезные затруднения и ограничения. Значение стандартного потенциала характеризует полуреакцию, участ-

* Согласно решению ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии), знак стандартного потенциала соответствует полуреакции, записанной в форме восстановления.

никами которой являются частицы одного «вида» без учета всех прочих возможных форм их существования в конкретных условиях (комплексы, в частности гидрокомплексы различного состава, полимерные частицы, ассоциаты и пр.), а также межмолекулярного взаимодействия.

Для характеристики окислительно-восстановительной системы в конкретных условиях пользуются понятием *реального (формального)* потенциала $E^{0'}$, который соответствует потенциалу редокс-пары, установившемуся на электроде в данном конкретном растворе при условии, что исходные концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих ионов равны 1 моль/л и зафиксированной концентрации всех прочих компонентов данного раствора:

$$E^{0'} = f(I, \beta, K_s, K_a, K_b).$$

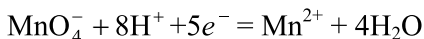
Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем с аналитической точки зрения более ценны, чем стандартные потенциалы, так как истинное поведение системы определяется не стандартным, а реальным потенциалом и именно последний позволяет предвидеть протекание окислительно-восстановительной реакции в конкретных условиях. Реальный потенциал системы зависит от кислотности, присутствия посторонних ионов в растворе и может изменяться в широком диапазоне, как это иллюстрирует табл. 14.1.

Таблица 14.1. Реальные потенциалы некоторых систем

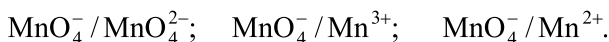
Окислительно-восстановительная система	Фон, 1 моль/л	$E^{0'}$, В	Окислительно-восстановительная система	Фон, 1 моль/л	$E^{0'}$, В
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	KCl	0,12	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	H_2SO_4 (pH = 1,0)	1,44
	HCl	0,50		H_3PO_4 (pH = 1,0)	1,36
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	0,70		H_2SO_4	0,07
	H_3PO_4	0,59	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	NaHCO_3	0,04
	ЭДТА	0,12		NaOH	−0,03
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,02			
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	NaCl	0,65			
	HCl	0,60			
	H_2SO_4	0,58			

Смешанные потенциалы. Для окислительно-восстановительных полуреакций с многоэлектронным переносом возможно ступенчатое протекание реакций и существование в растворе одновременно нескольких окислительно-восстановительных пар.

В этом случае возникает так называемый *смешанный потенциал*, отличающийся от стандартного и реального потенциалов, описывающих систему, состоящую только из начального и конечного продуктов. Например, для полуреакции



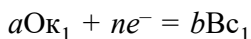
возможно существование следующих окислительно-восстановительных пар, часть из которых может находиться в растворе одновременно:



Поэтому значение потенциала, измеренного для этой системы (смешанного потенциала), может существенно отличаться от теоретически рассчитанного.

14.1.2. Уравнение Нернста

Для условий, отличных от стандартных (активности потенциалопределяющих ионов не равны единице), равновесный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции



может быть рассчитан с помощью уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^a(\text{Ок}_1)}{a^b(\text{Вс}_1)},$$

где E^0 – стандартный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – постоянная Фарадея, равная $9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль.

После подстановки указанных величин ($T = 298$ К) и замены натурального логарифма на десятичный уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a^a(\text{Ок}_1)}{a^b(\text{Вс}_1)}.$$

Если учесть, что $a(\text{A}) = \gamma[\text{A}]$, то

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma^a(\text{Ок}_1)}{\gamma^b(\text{Вс}_1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}_1]^a}{[\text{Вс}_1]^b} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}_1]^a}{[\text{Вс}_1]^b}.$$

Для разбавленных растворов $a \approx c$; активность металлов, чистых твердых фаз и растворителей принимают равной единице, активность газа — его парциальному давлению.

Потенциал окислительно-восстановительной системы равен ее стандартному потенциалу, если $a(\text{Ок}_1) = a(\text{Вс}_1) = 1$. В общем случае потенциал, характеризующий окислительно-восстановительную систему, зависит от природы ее компонентов (E^0) и отношения активностей (концентраций) восстановленной и окисленной форм. Величина E^0 отражает влияние на потенциал веществ, концентрация которых в растворе не изменяется в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Уравнение Нернста применимо для термодинамически обратимых окислительно-восстановительных полуреакций. Для необратимых систем предлогарифмический коэффициент $0,059/n$ (нернстовский коэффициент) отличается от теоретически рассчитанного.

14.1.3. Факторы, влияющие на потенциал

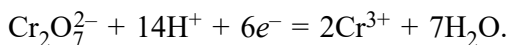
Рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал, являющийся аналитически важной количественной характеристикой системы, зависит прежде всего от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм этой системы. Однако значения потенциала, рассчитанные по этому уравнению и определенные экспериментально, как правило, не совпадают, если не принимать во внимание зависимость потенциала от ряда параметров (факторов), не входящих в уравнение Нернста. Не всегда возможно количественно оценить степень этого влияния. Так, в процессе окислительно-восстановительного титрования изменяется ионная сила раствора, может изменяться концентрация H^+ -ионов, что, несомненно, приведет к изменению активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм реагирующих систем. Не всегда известны константы равновесия побочных реакций (протолитических, комплексообразования и др.) с участием окисленной и восстановленной форм, а потому учесть их влияние трудно.

Концентрации окисленной и восстановленной форм. Как следует из уравнения Нернста, значение равновесного потенциала зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм: увеличение концентрации окисленной формы, так же как уменьшение концентрации восстановленной формы, приводит к возрастанию потенциала. Однако потенциал изменяется не намного, например, для $n = 1$ увеличение концентрации окисленной формы в 1000 раз приводит к изменению потенциала на $(0,059/n) \lg 1000 \approx 0,188$ В.

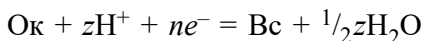
Ионная сила раствора. Изменение ионной силы раствора приводит к изменению активности ионов. Поскольку заряды окисленной

и восстановленной форм различны, различно и влияние ионной силы на эти формы. Другими словами, при изменении ионной силы раствора отношение активностей в уравнении Нернста не остается постоянным. Если известны константы конкурирующих равновесий и концентрации присутствующих электролитов, в уравнении Нернста вместо стандартного потенциала следует использовать реальный потенциал, значение которого при постоянной ионной силе также постоянно (остается неизменным отношение коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм). Чем меньше ионная сила и заряд ионов, тем меньше различие E^0 и $E^{0'}$. При отсутствии конкурирующих реакций при ионной силе, равной нулю, $E^0 = E^{0'}$.

Кислотность. В очень многих окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода (гидроксония), например:



Для полуреакции в общем виде

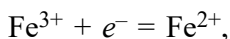


в соответствии с уравнением Нернста потенциал выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= E^{0'} + (0,059/n) \lg ([\text{Oк}] [\text{H}^+]^z / [\text{Вс}]) = \\ &= E^{0'} + (0,059/n) \lg ([\text{Oк}] / [\text{Вс}]) - (0,059/n) z \text{pH}. \end{aligned}$$

Очевидно, что изменение концентрации ионов водорода вносит существенный вклад в изменение потенциала окислительно-восстановительной системы.

Следует иметь в виду, что в тех случаях, когда в окислительно-восстановительной полуреакции ионы водорода не принимают непосредственного участия, они влияют на состояние ионов окисленной и восстановленной форм в растворе (изменение протолитических равновесий – реакции гидролиза, образование аквакомплексов и др.), тем самым изменяя потенциал. Проиллюстрировать это можно на примере системы



потенциал которой в явном виде не зависит от кислотности среды:

$$\begin{aligned} E &= E^{0'} + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = \\ &= 0,77 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]). \end{aligned}$$

Однако при $\text{pH} > 2,3$ (для 0,01М-ных растворов) начинается выделение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $K_S(\text{FeOH})_3 = 10^{-38}$ (рис. 14.1). Этот процесс

приводит к изменению равновесной концентрации $[\text{Fe}^{3+}]$ в растворе, а следовательно, к изменению потенциала. Например, при $\text{pH} = 3$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= K_s / [\text{OH}^-]^3 = 10^{-38} / (10^{-11})^3 = 10^{-5}, \\ E &= 0,77 + 0,059 \lg (10^{-5} / [\text{Fe}^{2+}]) = \\ &= 0,77 - 0,30 - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}] = 0,47 - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}]. \end{aligned}$$

Рис. 14.1. Зависимость стандартного потенциала окислительно-восстановительных систем железа от pH:

1 – Fe^{3+} ; 2 – Fe^{2+} ; 3 – $\text{Fe} \downarrow$; 4 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5 – Fe_3O_4 ; 6 – $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$

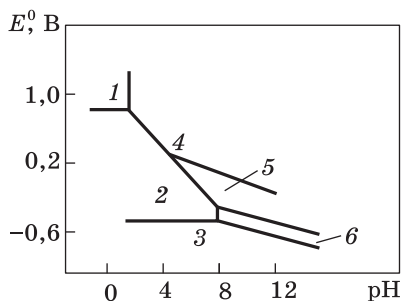
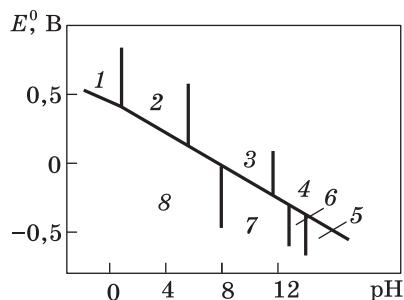
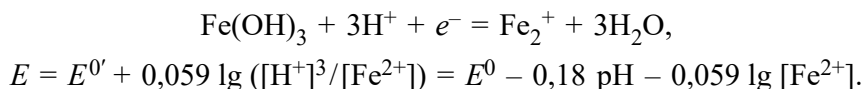


Рис. 14.2. Зависимость стандартного потенциала системы $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ от pH:

1 – H_3AsO_4 ; 2 – H_2AsO_4^- ; 3 – HAsO_4^{2-} ; 4 – AsO_4^{3-} ; 5 – AsO_3^{3-} ; 6 – HAsO_3^{2-} ; 7 – H_2AsO_3^- ; 8 – H_3AsO_3



По-видимому, более правильным в этом случае будет написание полуреакции следующим образом:

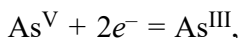


Значение pH среды иногда определяет возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции, а следовательно, и использования ее в аналитической химии. Так, в зависимости от кислотности раствора, реальный потенциал восстановления перманганата принимает следующие значения: $\text{pH} = 0$, $E^0' = 1,51 \text{ В}$; $\text{pH} = 3$, $E^0' = 1,23 \text{ В}$; $\text{pH} = 6$, $E^0' = 0,93 \text{ В}$. Учитывая этот факт, можно использовать KMnO_4 для дифференцированного окисления следующих окислительно-восстановительных систем: $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$; $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,09 \text{ В}$; $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$.

При $\text{pH} = 6$ окисляется только I^- , при $\text{pH} = 3$ – I^- и Br^- , тогда как при $\text{pH} = 0$ окислить можно все три иона.

Зависимость потенциала от pH , изображенная графически, наглядно иллюстрирует область существования доминирующих форм окислительно-восстановительной системы в зависимости от ее протолитических и окислительно-восстановительных свойств и называется *диаграммой Пурбе*. Использование таких диаграмм позволяет предсказывать, а при необходимости и регулировать направление окислительно-восстановительных реакций.

В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительную систему

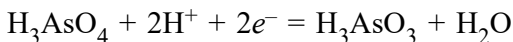


потенциал которой определяется уравнением:

$$E = E^0 + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]).$$

В зависимости от pH As^{V} может существовать в следующих формах: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} ($\text{p}K_1 = 2,2$; $\text{p}K_2 = 6,9$; $\text{p}K_3 = 11,5$). Для As^{III} возможны следующие формы существования: H_3AsO_3 ($\text{p}K_1 = 9,2$); H_2AsO_3^- ($\text{p}K_2 = 12,1$); HAsO_3^{2-} ($\text{p}K_3 = 13,4$) и AsO_3^{3-} .

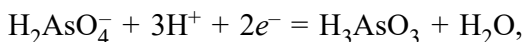
При $\text{pH} = 0$ окислительно-восстановительная полуреакция протекает следующим образом:



и характеризуется потенциалом

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,03 \lg ([\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2/[\text{H}_3\text{AsO}_3]) = \\ &= E^0 - 0,059 \text{pH} + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]). \end{aligned}$$

При $\text{pH} = 2,2$ для As^{V} преобладающей формой является H_2AsO_4^- и уравнение окислительно-восстановительной реакции принимает вид:



$$E = E^0 - 0,09 \text{pH} + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]).$$

Диаграмма Пурбе для рассмотренной системы изображена на рис. 14.2.

Конкурирующие реакции. Любые побочные химические реакции, в которых участвуют окисленная и восстановленная формы, оказывают существенное влияние на потенциал. Наиболее часто такими реакциями являются реакции комплексообразования, при которых возможно существование в растворе ряда комплексных соединений. Более склонна к реакциям комплексообразования при этом окисленная

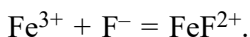
форма, в результате чего потенциал системы и, следовательно, окислительные свойства уменьшаются.

Зависимость потенциала от степени закомплексованности окисленной или восстановленной формы (от концентрации комплексообразующего реагента) широко используют в аналитической практике для регулирования окислительно-восстановительных свойств различных систем.

Рассмотрим пример, когда устойчивость комплексов окисленной и восстановленной форм существенно различаются. Тогда можно считать, что в реакции комплексообразования участвует один из компонентов окислительно-восстановительной пары, например окисленная форма:

$$\begin{aligned}\text{Fe}^{3+} + e^- &= \text{Fe}^{2+}, \\ E &= E^0 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).\end{aligned}$$

В избытке F^- -ионов Fe^{3+} образует ряд комплексных соединений (для простоты рассмотрим один из них):



Константа устойчивости определяется следующим выражением:

$$\beta = [\text{FeF}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-].$$

В таком случае окислительно-восстановительная реакция должна быть представлена:

$$\begin{aligned}\text{FeF}^{2+} + e^- &= \text{Fe}^{2+} + \text{F}^-, \\ E &= E^0 + 0,059 \lg \{([\text{FeF}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-])\beta\} = \\ &= E^0 - 0,059 \lg \beta + 0,059 \lg \{([\text{FeF}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-])\}.\end{aligned}$$

Из последнего уравнения следует, что увеличение концентрации реагента, образующего комплекс с окисленной формой, приводит к уменьшению потенциала, а следовательно, окислительной способности системы.

Присутствие реагента, образующего комплексы с обеими формами окислительно-восстановительной системы, может привести как к увеличению, так и к уменьшению потенциала. Например, для рассматриваемой окислительно-восстановительной пары в присутствии CN^- -ионов протекают реакции комплексообразования, продуктами которых являются $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Соответствующие константы устойчивости:

$$\begin{aligned}\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) &= [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / ([\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6) = 1 \cdot 10^{31}, \\ \beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) &= [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / ([\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6) = 1 \cdot 10^{24}.\end{aligned}$$

Уравнение Нернста для новой системы:

$$\begin{aligned}\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- &= \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \\ E^0 &= E + 0,059 \lg \beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})/\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) + \\ &+ 0,059 \lg ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]) = \\ &= E^0 - 0,42 + 0,059 \lg ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]).\end{aligned}$$

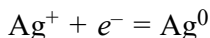
Для очень разбавленных растворов ($\gamma \approx 1$) получаем:

$$\begin{aligned}E &= 0,77 - 0,42 + 0,059 \lg ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]) = \\ &= 0,3 + 0,059 \lg ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]).\end{aligned}$$

Таким образом, для случая, подобного описанному, окислительно-восстановительный потенциал зависит от соотношения констант устойчивости комплексов, образованных окисленной и восстановленной формами.

Изменение стандартного (реального) потенциала вследствие реакций комплексообразования используют для стабилизации в растворе ионов металлов. Например, как следует из табл. 14.2, цианидный комплекс золота(I) наиболее устойчив по отношению к реакциям окисления; некоторые неорганические лиганды, указанные в табл. 14.3, стабилизируют ионы Fe^{3+} , в то время как органические – ионы Fe^{2+} .

Аналогично влияние реакций осаждения на потенциал. Потенциал системы



при отсутствии осадителей определяется по уравнению

$$E = E^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+],$$

тогда как в условиях образования осадка AgCl потенциал становится функцией произведения растворимости осадка и концентрации осадителя и определяется уравнением

$$E = E^0 + 0,059 \lg (K_S(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-]).$$

Таблица 14.2. Стандартные потенциалы системы Au^+/Au^0

Полуреакция	E^0 , В
$\text{Au}_{\text{водн}}^+ + e^- = \text{Au} + \text{H}_2\text{O}$	1,68
$[\text{AuBr}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,96
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0,69
$\text{AuI} + e^- = \text{Au} + \text{I}^-$	0,50
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60

Таблица 14.3. Стандартные потенциалы системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Полуреакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,70
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
$[\text{FeF}_6]^{3-} + e^- = \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$	0,40
$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	0,61
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$[\text{Fe}(\text{ДП})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{ДП})_3]^{2+}$	1,10
$[\text{Fe}(\text{ОФ})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{ОФ})_3]^{2+}$	1,14
$[\text{Fe}(\text{NO}_2\text{—ОФ})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{NO}_2\text{—ОФ})_3]^{2+}$	1,25

П р и м е ч а н и е. ДП – дипиридил; ОФ – *o*-фенантролин; $\text{NO}_2\text{—ОФ}$ – нитро-*o*-фенантролин

Температура. Как следует из уравнения Нернста, потенциал системы зависит от температуры (предлогарифмический множитель). Кроме того, факторы, влияющие на потенциал, в свою очередь зависят от температуры, как, например, коэффициент активности. Особенно велико влияние температуры на потенциал окислительно-восстановительных систем, включающих гетерогенную фазу. Значения стандартных потенциалов относятся к температуре 298 К.

Более существенно влияние температуры на скорость окислительно-восстановительных реакций.

14.1.4. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций

Любая химическая система, находящаяся в неравновесном состоянии, стремится самопроизвольно перейти в равновесное, которое характеризуется минимальным значением энергии Гиббса. Разность энергии Гиббса конечного и исходного состояний химической системы ΔG можно рассматривать как движущую силу этого перехода.

Также известно, что стандартная энергия Гиббса (или свободная энергия реакции) равна взятой с обратным знаком максимальной работе (за вычетом работы расширения), которую может совершить система. В реакциях с переносом электрона (в изобарно-изотермических условиях) мерой изменения свободной энергии реакции является работа преодоления разности потенциалов, возникшей в электрохимической ячейке, составленной из двух окислительно-восстанови-

тельных пар (см. разд. 2.4). Если потенциал одной из пар выбран в качестве эталона и остается постоянным, то изменение свободной энергии системы (работа по передаче n электронов общим зарядом, равным постоянной Фарадея $F = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль) пропорционально потенциалу второй окислительно-восстановительной пары:

$$-A = \Delta G^0 = -nF\Delta E^0.$$

Отсюда при $\Delta E^0 > 0$ значение $\Delta G^0 < 0$ – реакция самопроизвольна; при $\Delta E^0 < 0$ значение $\Delta G^0 > 0$ – реакция не идет без внешнего воздействия. В условиях равновесия окислительно-восстановительной реакции $\Delta G^0 = 0$, $\Delta E^0 = 0$.

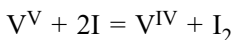
14.1.5. Окислительно-восстановительные равновесия и способы их смещения

Направление окислительно-восстановительных реакций определяется выигрышем энергии Гиббса. Самопроизвольное течение окислительно-восстановительной реакции приводит к образованию равновесной системы, относительно которой исходное состояние следует рассматривать как неравновесное. Для окислительно-восстановительных реакций неравновесность системы определяется разностью стандартных (реальных) потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар. Чем больше эта разность, тем, очевидно, больше вероятность и полнота протекания реакции. Расчеты показывают, что для практически полного протекания реакции в простейшем случае ($n = 1$) минимальная разность стандартных (реальных) потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем должна быть равной 0,2 В.

Используя зависимость потенциала от ряда факторов, можно регулировать полноту протекания реакции и даже изменять ее направление на противоположное.

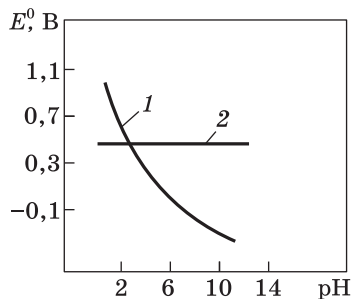
Рассмотрим несколько примеров.

1. Реальный потенциал системы V^V/V^{IV} в значительной мере зависит от рН, в то время как потенциал системы $I_2/2I$ практически не зависит от показателя кислотности среды при значениях рН < 10 (рис. 14.3). Поэтому направление и полноту протекания реакции

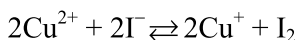


можно регулировать, изменяя рН растворов: при рН < 3 реакция смещена вправо, при рН > 3 – влево.

Рис. 14.3. Зависимость стандартного потенциала системы V^V/V^{IV} (1) и $I_2/2I^-$ (2) от pH



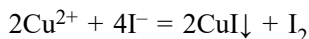
2. На основании значений $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,15$ В и $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,54$ В окислительно-восстановительная реакция



должна практически до конца идти справа налево. Однако, если реакцию проводить в присутствии избытка KI, образуется малорастворимое соединение CuI ($K_S(CuI) = 10^{-12}$), в результате чего потенциал системы Cu^{2+}/Cu^+ будет существенно отличаться от вышеприведенного значения:

$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu^+} &= 0,15 + 0,059 \lg ([Cu^{2+}]/[Cu^+]) = \\ &= 0,15 + 0,059 \lg ([Cu^{2+}][I^-]/10^{-12}) = 0,87 + 0,059 \lg ([Cu^{2+}][I^-]). \end{aligned}$$

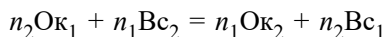
В этих условиях система Cu^{2+}/Cu^+ проявляет окислительные свойства по отношению к системе $I_2/2I^-$ и реальное направление реакции



слева направо.

14.1.6. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях

Как уже указывалось, любая окислительно-восстановительная реакция



может быть представлена в виде двух полуреакций:

$$\begin{aligned} O_{K1} + n_1 e^- &= B_{C1}, & E_1 &= E_1^0 + (0,059/n_1) \lg ([O_{K1}]/[B_{C1}]); \\ O_{K2} + n_2 e^- &= B_{C2}, & E_2 &= E_2^0 + (0,059/n_2) \lg ([O_{K2}]/[B_{C2}]). \end{aligned}$$

В условиях равновесия $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + (0,059/n_1) \lg ([\text{Ок}_1]/[\text{Вс}_1]) = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg ([\text{Ок}_2]/[\text{Вс}_2]),$$

$$E_1^0 - E_2^0 = [(0,059/(n_1 n_2))] \{n_1 \lg ([\text{Ок}_2]/[\text{Вс}_2]) - n_2 \lg ([\text{Ок}_1]/[\text{Вс}_1])\},$$

$$[(E_1^0 - E_2^0)/0,059] n_1 n_2 = \lg \{[\text{Ок}_2]^{n_1} [\text{Вс}_1]^{n_2} / ([\text{Вс}_2]^{n_1} [\text{Ок}_1]^{n_2})\}.$$

Но для суммарной реакции выражение под знаком логарифма есть не что иное, как константа равновесия K . Таким образом,

$$\lg K = n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0) / 0,059,$$

где $n_1 n_2$ – общее число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции двух сопряженных систем.

Соотношение между константой равновесия и э. д. с. окислительно-восстановительной реакции можно вывести и другим способом, если учесть, что изменение стандартной энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия этой реакции (см. разд. 2.4):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

В то же время величина ΔG^0 , как было показано, связана с ΔE суммарной реакции:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E.$$

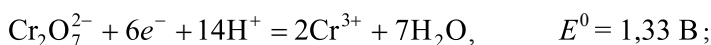
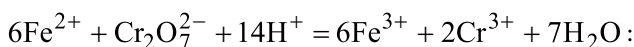
Следовательно,

$$RT \ln K = nF\Delta E^0, \quad \ln K = nF\Delta E^0 / (RT) \quad \text{и} \quad \lg K = n\Delta E^0 / 0,059.$$

Если при расчете константы использованы реальные значения потенциалов, то найденная константа равновесия является условной. Термодинамическая константа связана с разностью стандартных потенциалов.

Направление окислительно-восстановительной реакции, определяемое в общем случае константой равновесия K , зависит от разности потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем: при $E_1^0 > E_2^0$ реакция протекает слева направо; при $E_1^0 < E_2^0$ – справа налево; $E_1^0 = E_2^0$ характеризует состояние равновесия.

Рассчитаем константу равновесия реакции

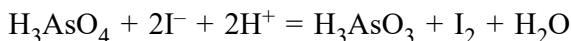


$$\lg K = [(1,33 - 0,77) / 0,059] \cdot 1 \cdot 6 = 56; \quad K = 10^{56}.$$

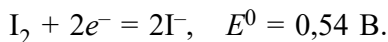
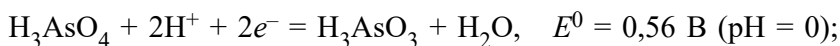
Реакция идет слева направо практически до конца, о чем свидетельствует достаточно большая разность потенциалов реагирующих систем и значение K . Практически полная необратимость этой реакции подтверждается расчетом изменения свободной энергии Гиббса, исходя из значений разности потенциалов окислительно-восстановительных систем:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -6 \cdot 96485 \cdot 0,56 = -32,47 \text{ кДж/моль.}$$

Напротив, окислительно-восстановительная реакция

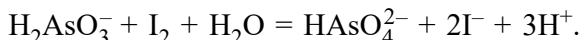


характеризуется сравнительно небольшой константой равновесия:



$$\lg K = 2 (0,56 - 0,54)/0,059 = 0,66; \quad K = 10^{0,66}.$$

Поэтому эта реакция не может быть использована в аналитической практике. Однако если учесть, что потенциал системы $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ зависит от pH (см. рис. 14.2), а системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ – не зависит, то, изменяя кислотность среды, можно сместить равновесие влево. Например, при pH = 8,0 (достигается введением NaHCO_3) I_2 окисляет As^{III} до As^{V} :

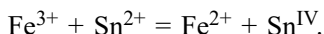


14.1.7. Механизмы окислительно-восстановительных реакций

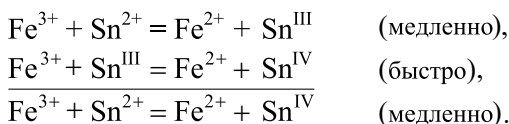
Выделяют несколько типов окислительно-восстановительных реакций в зависимости от механизма.

1. Окислительно-восстановительные реакции с непосредственным переносом электронов от восстановителя к окислителю в растворах. Такой переход затруднен присутствием молекул растворителя, а в случае комплексных ионов – изолирующим окружением центрального атома (на который или с которого должен переходить электрон) лигандами. По-видимому, такому переносу должно предшествовать разрушение или, по крайней мере, перестройка сольватных оболочек или комплексных структур. Возможна первоначальная перестройка координационных сфер до наиболее благоприятных конфигураций с последующим переходом электронов от восстановителя к окислителю с участием растворителя.

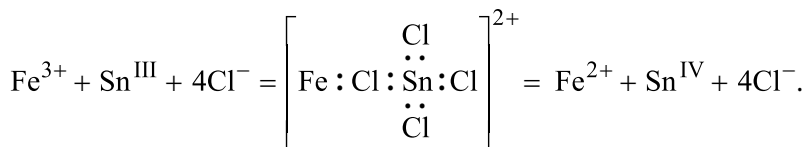
2. Окислительно-восстановительные реакции типа $M_1^{m+} - M_2^{n+}$, когда перенос электронов осуществляется посредством электронной системы аниона, который образует промежуточный комплекс с обоими металлами – *электронный мостик*. Пример такого типа реакции:



Выяснение механизма позволило интерпретировать эту реакцию как двухстадийную, причем одна из стадий протекает медленно, а вторая быстро:

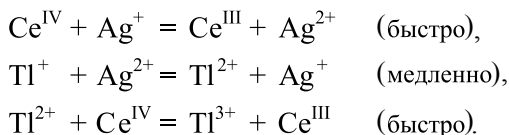


В присутствии Cl^- -ионов реакция существенно ускоряется, тогда как ClO_4^- -ионы, например, такого эффекта не дают. Этот факт может быть объяснен следующим образом: при достаточной концентрации Cl^- -ионов в растворе они образуют между ионами Fe^{3+} и Sn^{III} электронный мостик, способствующий эффективному переносу электронов от Sn^{2+} к Fe^{3+} , который затем разрушается с образованием Fe^{2+} и Sn^{IV} . Sn^{III} стабилизирован в виде хлоридного комплекса (SnCl_4^-) и также образует промежуточное соединение с Fe^{3+} :



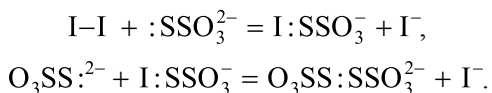
В присутствии ClO_4^- -ионов, являющихся слабым комплексообразующим реагентом, электронный мостик оказывается малоэффективным.

3. Окислительно-восстановительные реакции между ионами металлов возможны и без образования электронного мостика. В этом случае в реакции участвует катализатор (ион металла), который попеременно окисляется и восстанавливается. Например, реакция между Tl^+ и Ce^{IV} катализируется ионами Ag^+ по следующей схеме:



4. Окислительно-восстановительные реакции между анионами неметаллов и молекулами, скорость которых достаточно велика. Механизм таких реакций можно уподобить органическим реакциям

нуклеофильного замещения. Примером бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения (S_N2) является широко используемое в аналитической химии окисление тиосульфата раствором иода:



Непосредственное присоединение двух электронов к тиосульфату осуществляется при замещении иодида в промежуточном комплексе $\text{I}:\text{SSO}_3^-$ на тиосульфат. По аналогичному механизму иод окисляет многие S-содержащие органические соединения.

14.1.8. Кинетика окислительно-восстановительных реакций

Разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем определяет направление реакции, полноту ее протекания, но не ее кинетику. Не редки случаи, когда, несмотря на термодинамическую возможность ($\Delta G^0 < 0$), окислительно-восстановительная реакция не может быть использована в аналитических целях, поскольку лимитирующим фактором оказывается ее недостаточная скорость. Поэтому наряду со значениями потенциалов необходимо в каждом конкретном случае учитывать кинетические особенности системы.

Кинетика окислительно-восстановительных реакций обусловлена их сложным механизмом, в значительной степени зависящим от природы реагирующих частиц, pH среды, присутствия посторонних компонентов и прочих факторов, учесть которые не всегда возможно. Тем не менее, варьируя условия проведения окислительно-восстановительных реакций, часто можно существенно уменьшить кинетические ограничения.

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на реакции, протекающие по *внешнесферному* механизму (скорость лимитируется скоростью переноса электрона) и *внутрисферному*, или мостиковому (скорость лимитируется переносом атома или группы атомов между реагирующими веществами).

Скорость реакций, протекающих по внешнесферному механизму, определяется соотношением:

$$k = (k_1 k_2 K b)^{1/2},$$

где k – константа скорости окислительно-восстановительной реакции (равная скорости реакции при концентрации реагентов 1 моль/л), л · моль⁻¹ · с⁻¹; k_1 , k_2 – константы скорости восстановления окислителя

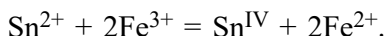
и окисления восстановителя; K – константа равновесия окислительно-восстановительной реакции; b – коэффициент, зависящий от частоты столкновения незаряженных частиц.

Поскольку константа скорости окислительно-восстановительной реакции зависит от константы равновесия, скорость окислительно-восстановительной реакции с внешнесферным механизмом тем больше, чем больше разность окислительно-восстановительных потенциалов реагирующей системы. Существенно изменить скорость окислительно-восстановительной реакции можно, повысив температуру, заменив растворитель или подобрав необходимый катализатор.

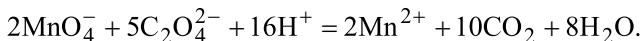
Проблемы кинетики окислительно-восстановительных реакций можно рассматривать с точки зрения *теории активных столкновений*, согласно которой в процессе реакции при столкновении реагирующих частиц сначала образуется промежуточный, активированный комплекс и уже затем конечный продукт. Образование активированного комплекса возможно при условии, что сталкивающиеся частицы обладают минимальным запасом энергии, называемой энергией активации. На конечной стадии реакции при разрушении активированного комплекса освобождающаяся энергия поглощается раствором. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость, а следовательно, и константа скорости реакции.

Изучение большого числа окислительно-восстановительных реакций позволило сделать некоторые обобщающие выводы.

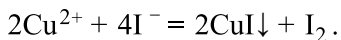
1. К медленным относят окислительно-восстановительные реакции между ионами металлов, если ион восстановителя отдает, а ион окислителя принимает неодинаковое число электронов:



2. К медленным относят реакции между ионами неметаллов, связанные со структурными изменениями ионов:



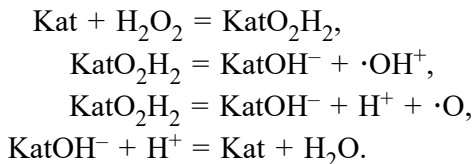
3. К быстрым относят реакции между катионами и анионами:



Каталитические реакции. Скорость многих окислительно-восстановительных реакций можно увеличить, если реакцию проводить в присутствии катализатора. При этом константа равновесия реакции и выход продуктов остаются неизменными. В присутствии катализатора процесс характеризуется многостадийной цикличностью, в результате каждого цикла катализатор регенерируется. Участие катализатора сводится к образованию новых промежуточных соединений, облада-

ющих значительно меньшей энергией активации, чем при отсутствии катализатора.

Примером часто используемой в аналитической химии каталитической реакции является окисление тиосульфата пероксидом водорода, которая катализируется солями многовалентных металлов (V^V , W^{VI} , Mo^{VI} , Ti^{IV}). В качестве промежуточного соединения – активированного комплекса, по-видимому, выступают окислители $\cdot OH^+$, $\cdot O$, $\cdot O_2H$ и комплексные соединения, включающие катализатор (Kat):



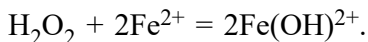
Индукцированные реакции. Большое число окислительно-восстановительных реакций относится к типу индуцированных. Реакция между А и В индуцирует реакцию между А и С, если при данных условиях последняя самопроизвольно не происходит или проходит очень медленно, но может быть вызвана одновременным протеканием реакции А с В. В этом случае А – актор, В – индуктор, С – акцептор. Индуцированная реакция не является побочной по отношению к основной, так как их скорости взаимосвязаны. Механизм таких реакций сводится к образованию в первичной реакции активного промежуточного вещества, реагирующего затем с компонентами второй реакции, которые в другом случае оказываются нереакционноспособными или реагируют чрезвычайно медленно.

Согласно классификации Шилова, индуцированные реакции можно подразделить на индуцированные цепные и сопряженные.

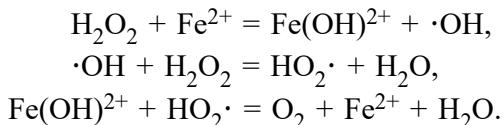
Индукцированные цепные реакции проходят через стадии инициирования, распространения и завершения. Примером такой реакции является разложение пероксида водорода



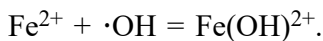
индуцируемое реакцией окисления железа(II):



Инициирование и распространение первой реакции связано с образованием ряда короткоживущих промежуточных соединений радикального типа, обладающих высоким запасом энергии активации:



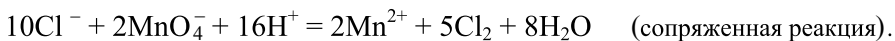
Цепь обрывается на стадии



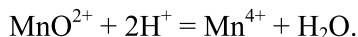
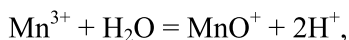
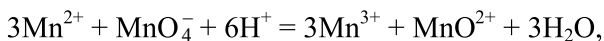
Механизм цепных индуцированных реакций сложен и мало изучен. Рассмотренная индуцированная реакция некоторыми исследователями трактуется иначе – в качестве промежуточного продукта предполагается образование $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и Fe^{3+} .

К группе цепных индуцированных реакций относится большое число окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений: на промежуточных стадиях образуются свободные радикалы и ион-радикалы, способствующие развитию этих реакций.

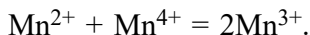
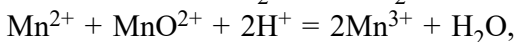
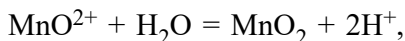
В *сопряженной индуцированной реакции* участвуют, как правило, два окислителя и один восстановитель, или наоборот, причем одна из реакций термодинамически невыгодна в прямом направлении, или замедлена. Примером такой, часто встречающейся в аналитической практике, реакции является окисление Cl^- -ионов перманганатом в присутствии Fe^{2+} -ионов:



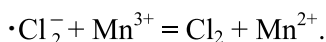
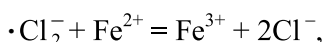
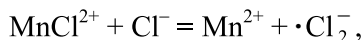
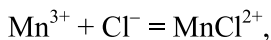
Вторая реакция реализуется с достаточно большой скоростью благодаря образованию промежуточных соединений Mn^{3+} и MnO^{2+} , быстро реагирующих с Cl^- -ионами:



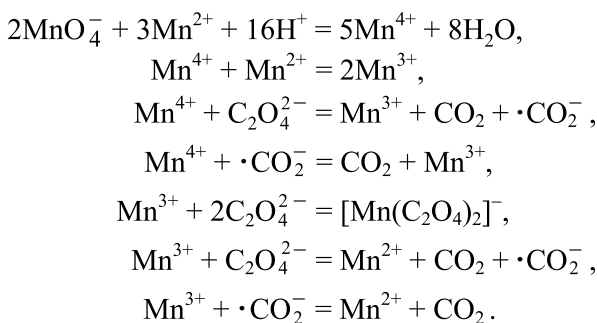
Параллельные конкурирующие реакции:



Сопряженное окисление Cl^- -иона включает следующие стадии:



Примером сложной сопряженной реакции, механизм которой до сих пор трактуется неоднозначно, является реакция между перманганатом и оксалатом, широко используемая в титриметрии. По-видимому, эта реакция является каталитической – роль индуктора и катализатора выполняет Mn^{2+} . При отсутствии Mn^{2+} наблюдается длительный индукционный период, в течение которого происходит накопление соединений марганца различной степени окисления, в том числе Mn^{2+} , ускоряющего общее течение реакции. Поскольку в процессе реакции не требуется введение внешнего катализатора, она является автокаталитической. Одна из возможных схем реакции:



Другая схема предусматривает в качестве промежуточного продукта образование ряда оксалатных комплексов $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-2n)+}$ и радикалов $\cdot\text{CO}_2^-$, $\cdot\text{C}_3\text{O}_4^-$, $\cdot\text{COOH}$.

14.1.9. Окислительно-восстановительные реакции в неводных средах

Добавление к воде смешивающихся с ней органических растворителей, как известно, с одной стороны, способствует изменению активности самой воды, с другой – изменению коэффициента активности многих ионов, поскольку изменяется диэлектрическая проницаемость среды. Все это, естественно, сказывается на изменении потенциала окислительно-восстановительных систем при переходе от водных растворов к неводным. При этом могут изменяться механизм и скорость реакций.

При использовании неводных растворителей для проведения окислительно-восстановительных реакций необходимо учитывать следующее.

1. Диэлектрическая проницаемость растворителя и его окислительно-восстановительные свойства влияют на взаимодействия ион—ион

и ион—растворитель, а следовательно, состояние ионов в смешанном растворе может быть принципиально иным по сравнению с водным.

2. Ионы одного и того же элемента различной степени окисления, как правило, характеризуются различной энергией сольватации растворителем. Это приводит к стабилизации одной из форм окислительно-восстановительной системы в данном растворителе по сравнению с водой. Например, Cu^{2+} – более сильный окислитель в ацетонитриле, чем в воде, поскольку стабилизирован ион Cu^+ .

3. Природа растворителя может заметно влиять на скорость окислительно-восстановительной реакции: многие реакции, для которых в промежуточных стадиях участниками были ионы и радикалы, генерируемые из молекул воды (OH , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$ и др.), замедляются в среде неводных растворителей. Этому же способствует уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя.

4. Используемые для проведения окислительно-восстановительных реакций растворители должны быть устойчивы к действию окислителей и восстановителей. Рабочий диапазон потенциалов растворителя должен быть достаточно широким. В этом смысле вода – высокоэффективный растворитель, так как для нее рабочий диапазон потенциалов широк и ограничен с одной стороны ее способностью окисляться более сильными окислителями:



с другой – восстанавливаться:



Однако область потенциалов, в которой вода может быть использована для окислительно-восстановительных реакций, еще шире, поскольку реакция восстановления воды очень замедлена. Например, в 1М-ных растворах сильных кислот рабочая область потенциалов практически простирается вплоть до 1,7 В.

К сожалению, систематических сведений об окислительно-восстановительных свойствах неводных растворителей мало.

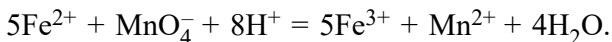
5. Органические растворители, используемые в аналитической химии для проведения окислительно-восстановительных реакций, естественно, должны хорошо растворять анализируемый объект, что создает дополнительные трудности при анализе неорганических соединений. Наибольшее распространение для указанных целей получили растворители с диэлектрической проницаемостью больше 25: ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, формамид, пропиленкарбонат и некоторые другие.

14.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В титриметрических методах расчет и построение кривой титрования дают возможность оценить, насколько успешным будет титрование, и позволяют выбрать индикатор. При построении кривой окислительно-восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а по оси абсцисс – объем титранта или процент оттитровывания.

14.2.1. Расчет теоретических кривых

Рассмотрим в качестве примера титрование 100 мл 0,1 моль-экв/л-ного раствора FeSO_4 0,1 моль-экв/л-ным раствором KMnO_4 в кислой среде ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л):



В любой момент титрования раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$. Концентрация реагирующих веществ устанавливается таким образом, что при равновесии потенциалы двух систем равны в любой точке кривой титрования. Следовательно, для вычисления потенциала пригодны два уравнения:

$$E = 0,77 + (0,059/1) \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]),$$

$$E = 1,51 + (0,059/5) \lg ([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]).$$

Рассчитанные значения потенциалов удовлетворяют обоим уравнениям, но расчет может быть упрощен, исходя из следующего. Пока оттитрованы еще не все Fe^{2+} -ионы, концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} для любого момента титрования вычислить легко. Концентрацию не вошедших в реакцию MnO_4^- -ионов вычислить гораздо труднее, так как приходится использовать константу равновесия данной окислительно-восстановительной реакции, которая должна быть известна. Поэтому вначале до точки эквивалентности (ТЭ) удобнее пользоваться уравнением для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

При введении избытка перманганата легко рассчитать концентрации MnO_4^- и Mn^{2+} и значение потенциала, обусловленное этой парой.

1. Расчет потенциала до начала титрования (первый этап). Рассчитывая первую точку на кривой титрования до прибавления перманганата в раствор, нужно учитывать, что в растворе не могут присутствовать только Fe^{2+} -ионы – всегда в малой концентрации присутствуют и Fe^{3+} -ионы, но равновесная концентрация их неизвестна. По этой при-

чине при расчете кривых окислительно-восстановительного титрования обычно не приводят значение потенциала для точки, соответствующей моменту, когда в исследуемый раствор еще не прибавлен титрант.

2. Расчет потенциала в процессе титрования до точки эквивалентности (второй этап). Вычислим потенциал системы для точки на кривой, когда к 100 мл 0,1 моль-экв/л-ного раствора FeSO_4 прибавлено 50 мл 0,1 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 (50% оттитровывания). При этом в растворе находятся три компонента реакции: Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} ; концентрация четвертого (MnO_4^-) очень низка. Равновесная концентрация Mn^{2+} -ионов равна общей концентрации KMnO_4 за вычетом пренебрежимо малой концентрации непрореагировавших перманганат-ионов:

$$[\text{Mn}^{2+}] = (50 \cdot 0,1/150) - [\text{MnO}_4^-] \approx 5/150.$$

Такое приближение допустимо, поскольку константа равновесия этой реакции велика ($K \approx 10^{64}$). Такова же и концентрация Fe^{3+} -ионов:

$$[\text{Fe}^{3+}] = (50 \cdot 0,1/150) - [\text{MnO}_4^-] \approx 5/150.$$

Тогда

$$[\text{Fe}^{2+}] = (100 \cdot 0,1/150) - \{(50 \cdot 0,1/150) - [\text{MnO}_4^-]\} = 5/150.$$

Подставляя значения равновесных концентраций железа(II) и железа(III), получаем:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg [5 \cdot 150/(150 \cdot 5)] = 0,77 \text{ В.}$$

т. е. при оттитровывании 50% определяемого вещества потенциал системы равен стандартному потенциалу окислительно-восстановительной пары определяемого вещества. Особый интерес представляют те точки на кривой титрования, которые соответствуют 0,1 мл недостатка и 0,1 мл избытка KMnO_4 (0,1% от эквивалентного объема), так как они определяют скачок потенциала вблизи точки эквивалентности. Вычислим первую из них (начало скачка). Поскольку в этот момент прилито 99,9 мл раствора KMnO_4 , то в растворе осталось неоттитрованным Fe^{2+} в объеме 0,1 мл.

Следовательно, для этого момента:

$$[\text{Fe}^{3+}] = (99,9 \cdot 0,1/199,9) - [\text{MnO}_4^-] \approx 9,99/199,9;$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = (100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1)/199,9 + [\text{MnO}_4^-] \approx 0,01/199,9;$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg [(9,99/199,9)/(0,01/199,9)] = 0,95 \text{ В.}$$

3. Расчет потенциала в точке эквивалентности (третий этап). В приведенных выше уравнениях для значений потенциалов реагирующих

окислительно-восстановительных пар уравнием коэффициенты при членах, содержащих логарифмы, путем умножения второго уравнения на 5. После этого оба уравнения почленно сложим, учитывая, что $[H^+] = 1$ моль/л:

$$\begin{aligned} E &= 0,77 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) \\ + \quad 5E &= 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg ([MnO_4^-]/[Mn^{2+}]) \\ \hline 6E &= 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}][MnO_4^-]/[Fe^{2+}][Mn^{2+}]). \end{aligned}$$

Так как в ТЭ MnO_4^- -ионы вводят в раствор в количестве, соответствующем уравнению реакции, то при равновесии на каждый MnO_4^- -ион должно приходиться $5Fe^{2+}$ -ионов. Следовательно, в точке эквивалентности концентрация Fe^{2+} -ионов в 5 раз больше концентрации MnO_4^- , т. е. $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$. В то же время $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$. Поделив второе из этих равенств на первое, получаем:

$$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = [Mn^{2+}]/[MnO_4^-] \text{ и } [Fe^{3+}][MnO_4^-]/([Fe^{2+}][Mn^{2+}]) = 1.$$

Так как $\lg 1 = 0,6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$,

$$E = (0,77 + 5 \cdot 1,51)/6 = 1,39 \text{ В.}$$

В общем случае потенциал в ТЭ рассчитывают по формуле

$$E_{ТЭ} = (aE_{Ок}^0 + bE_{Вс}^0)/(a + b),$$

где a — число электронов, принятых окислителем; b — число электронов, отданных восстановителем.

4. Расчет потенциала после точки эквивалентности (четвертый этап). При введении 100,1 мл раствора $KMnO_4$ (конец скачка) раствор кроме эквивалентных количеств Fe^{2+} - и Mn^{2+} -ионов содержит избыток MnO_4^- -ионов. Концентрация железа(II) очень мала, поэтому:

$$[Fe^{3+}] = (100,1 \cdot 0,1/200,1) - [Fe^{2+}] \approx 10,01/200,1,$$

$$[Mn^{2+}] = (100,1 \cdot 0,1/200,1) - [Fe^{2+}] \approx 10,01/200,1,$$

$$[MnO_4^-] = (100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1/200,1) + [Fe^{2+}] \approx 0,01/200$$

и потенциал системы в этот момент титрования равен

$$\begin{aligned} E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+}} &= 1,51 + (0,059/5) \lg [(0,01/200,1)/(10,01/200,1)] = \\ &= 1,51 + (0,059/5) \lg 10^{-3} = 1,48 \text{ В.} \end{aligned}$$

Скачок потенциала составляет $1,48 - 0,95 = 0,53$ В. Результаты расчета кривой титрования сведены в табл. 14.4 и представлены на

рис. 14.4. Как следует из этих данных, кривая титрования асимметрична, так как молярное соотношение концентраций окислителя и восстановителя отличается от единицы (5 : 1). Скачок титрования находится в интервале 0,95–1,48 В, точка эквивалентности лежит не в середине скачка ($E_{\text{ТЭ}} = 1,38 \text{ В}$).

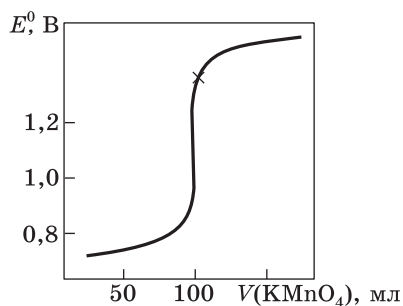


Рис. 14.4. Кривая титрования 100 мл 0,1 моль-экв/л-ного раствора соли железа(II) 0,1 моль-экв/л-ным раствором KMnO_4 ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$)

При двукратном избытке титранта потенциал системы равен стандартному потенциалу окислительно-восстановительной пары титранта:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \lg 1, \quad E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}.$$

Более строгий расчет кривых титрования подразумевает использование вместо стандартных реальные потенциалы.

14.2.2. Влияние условий титрования на ход кривых

Кривая титрования построена, исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, поэтому все факторы, влияющие на потенциал, будут оказывать влияние на форму кривой титрования и скачок на ней. К таким факторам относят значения стандартного потенциала систем определяемого вещества и титранта, число электронов, участвующих в полуреакциях, рН раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или осадителей, температуру, природу кислоты. Чем больше электронов принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, тем более пологой будет кривая титрования. Скачок титрования тем больше, чем больше разница окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя. При очень малой разнице их окислительно-восстановительных потенциалов титрование невозможно. Так, титрование Cl^- ($E^0 = 1,36 \text{ В}$) перманганатом ($E^0 = 1,51 \text{ В}$) практически невозможно. Часто бывает необходимо расширить интервал потенциалов, в которых находится скачок, если он мал. В таких случаях прибегают к регулированию скачка.

Таблица 14.4. Изменение окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1 моль-экв/л-ного раствора FeSO_4 0,1 моль-экв/л-ным раствором KMnO_4

Этапы титрования	Прибавлено KMnO_4 , мл	Избыток, мл		$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$	Вычисления	E, В
		FeSO_4	KMnO_4				
II	50	50	—	$50/50 = 1$	—	$E = 0,77$	0,77
	91	9	—	$91/9 \approx 10$	—	$E = 0,77 + 0,059 \lg 10$	0,82
	99	1	—	$99/1 \approx 100$	—	$E = 0,77 + 0,059 \lg 100$	0,88
	99,9	0,1	—	$99,9/0,1 \approx 1000$	—	$E = 0,77 + 0,059 \lg 1000$	0,95
III	100	—	—	—	—	$E = (0,77 + 5 \cdot 1,51)/(5 + 1)$	1,38
IV	100,1	—	0,1	—	$0,1/100 = 0,001$	$E = 1,51 + (0,059/5) \lg 0,001$	1,47
	101	—	1	—	$1/100 = 0,01$	$E = 1,51 + (0,059/5) \lg 0,01$	1,48
	110	—	10	—	$10/100 = 0,1$	$E = 1,51 + (0,059/5) \lg 0,1$	1,49
	200	—	100	—	$100/100 = 1$	$E = 1,51 + (0,059/5) \lg 1$	1,51

Значительно влияет на размер скачка уменьшение концентрации одного из компонентов окислительно-восстановительной пары (например, с помощью комплексообразующего реагента). Предположим, что в раствор вводят фосфорную кислоту, фториды или оксалаты, образующие комплексы с железом(III) и не взаимодействующие с железом(II), при этом потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ понижается. Если, например, вследствие реакции конкурирующего комплексообразования концентрация Fe^{3+} в растворе понизится в 10 000 раз, скачок потенциала на кривой титрования проявится уже не при $E = 0,95$ В, а при

$$E = 0,77 + 0,059 \lg [9,99/(0,01 \cdot 10^4)] = 0,71 \text{ В.}$$

Момент окончания, как и раньше, будет соответствовать величине $E = 1,48$ В. Таким образом, область скачка на кривой титрования в результате комплексообразования окажется значительно расширенной.

Повышение температуры, соответственно, увеличивает потенциал системы титранта и определяемого вещества.

Итак, при выборе оптимальных условий окислительно-восстановительного титрования следует прежде всего учитывать их влияние на состояние окислительно-восстановительной системы, а следовательно, на реальный окислительно-восстановительный потенциал.

14.2.3. Титрование многокомпонентных систем

Анализируемый раствор может содержать несколько восстановителей или окислителей. Дифференцированное определение их возможно при условии, если на кривой титрования имеется несколько хорошо разделенных скачков достаточной протяженности. При этом разность между стандартными потенциалами определяемых систем должна быть не менее 0,2 В (для $n = 1$).

Например, при титровании перманганатом калия раствора, содержащего ионы Fe^{2+} и Ti^{3+} , вначале будет титроваться более сильный восстановитель Ti^{3+} ($E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = 0,10$ В; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77$ В). Поэтому первая часть кривой титрования определяется соотношением концентраций титана(IV) и титана(III), и потенциал может быть рассчитан по уравнению

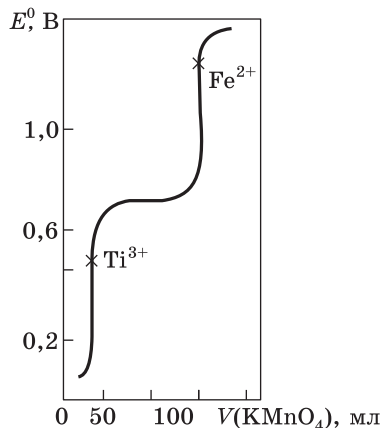
$$E_{\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+/\text{Ti}^{3+}} = 0,1 + (0,059/1) \lg ([\text{Ti}^{2+}] [\text{H}^+]^2 / [\text{Ti}^{3+}])$$

(примем $[\text{H}^+] = 1$ моль/л).

Кривая (рис. 14.5) идентична случаю титрования индивидуального раствора титана(III).

Потенциал в момент оттитровывания Ti^{3+} может быть рассчитан, если сложить почленно уравнения Нернста для систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

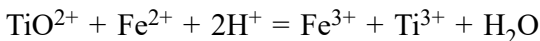
Рис. 14.5. Кривая титрования 50 мл раствора, содержащего 0,1 моль-экв/л Ti^{3+} и 0,2 моль-экв/л Fe^{2+} , 0,1 моль-экв/л-ным раствором KMnO_4 ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л)



и $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$. Поскольку потенциалы окислительно-восстановительных систем при равновесии равны, можно записать:

$$2E = 0,1 + 0,77 + (0,059/1) \lg \{[\text{TiO}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]/([\text{Ti}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}])\}.$$

Учитывая, что ΔE окислительно-восстановительных пар $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ значительно больше 0,2 В, можно считать, что основным источником ионов Fe^{3+} в растворе в этой точке является реакция



и, следовательно, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$. Подстановка этого соотношения в предыдущее уравнение для потенциала дает:

$$E_{\text{TЭ}} = 0,87/2 + (0,059/2) \lg ([\text{TiO}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Если при этом допустить, что $[\text{TiO}^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ практически равны их общим концентрациям, можно вычислить потенциал в точке эквивалентности.

После первой точки эквивалентности раствор содержит значительные количества ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , и значения потенциалов для построения кривой титрования следует вычислять по уравнению

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Кривая титрования на втором участке практически идентична кривой титрования раствора ионов Fe^{2+} (см. рис. 14.4).

Аналогично, при титровании раствора, содержащего ионы одного и того же элемента разной степени окисления (V^{IV} и V^{V} ; W^{V} и W^{VI} ; Mo^{IV} и Mo^{V} , Mo^{VI}), можно получить кривую с двумя и более скачками.

14.2.4. Определение точки эквивалентности

В окислительно-восстановительных методах титрования, так же как и в методах кислотно-основного взаимодействия, возможны различные способы индикации точки эквивалентности.

1. Безындикаторные методы применимы при использовании окрашенных титрантов (растворы KMnO_4 , I_2), незначительный избыток которых (сверх эквивалентного количества) придает раствору визуально фиксируемую окраску.

2. Индикаторные методы могут быть химическими, если при этом используют в качестве индикаторов химические соединения, резко изменяющие свою окраску вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка на кривой титрования).

Иногда в окислительно-восстановительных методах титрования применяют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, конго красный и др. Эти индикаторы в конечной точке титрования необратимо окисляются избытком окислителя и при этом меняют свою окраску.

Возможно применение флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов при титровании восстановителей сильными окислителями. К числу флуоресцентных индикаторов относят многие вещества (акридин, эухризин и др.), излучающие в видимой области при определенных значениях pH раствора после облучения их ультрафиолетом. Хемилюминесцентными индикаторами являются вещества (люминол, люцигенин, силоксен и др.), излучающие в видимой области спектра в конечной точке титрования вследствие экзотермических химических процессов. Хемилюминесценция наблюдается главным образом при реакциях окисления пероксидом водорода, гипохлоритами и некоторыми другими окислителями. Достоинством флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов является то, что их можно применять для титрования не только прозрачных и бесцветных, но и мутных или окрашенных растворов, для титрования которых обычные редокс-индикаторы непригодны. Индикаторные методы могут быть также физико-химическими (потенциометрические, амперометрические, кондуктометрические и др.).

14.2.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикаторы, используемые в окислительно-восстановительных методах анализа, являются либо общими окислительно-восстановительными индикаторами (как, например, дифениламин), которые изменяют свою окраску при определенном значении потенциала независимо от

природы определяемого вещества и титранта, либо специфическими, реагирующими на присутствие каких-то определенных соединений (например, крахмал – индикатор на I_2 , SCN^- – индикатор на Fe^{3+}).

При выборе окислительно-восстановительных индикаторов к ним предъявляют следующие требования.

1. Окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна быть различна.

2. Интервал значений потенциалов, при котором происходит редокс-переход индикатора, а следовательно, и изменение его окраски, должен быть мал и совпадать со скачком на кривой титрования.

3. Изменение цвета раствора в конечной точке титрования должно быть отчетливым при небольшом количестве индикатора.

4. Индикатор должен быть устойчив к воздействию окружающей среды.

Окислительно-восстановительными индикаторами могут быть органические вещества, обладающие окислительно-восстановительными свойствами (дифениламин и его производные), либо комплексные соединения органических реагентов с металлами – в последнем случае при достижении определенного потенциала изменяется степень окисления закомплексованного металла (ферроин). В обоих случаях окисленная и восстановленная формы должны различаться окраской.

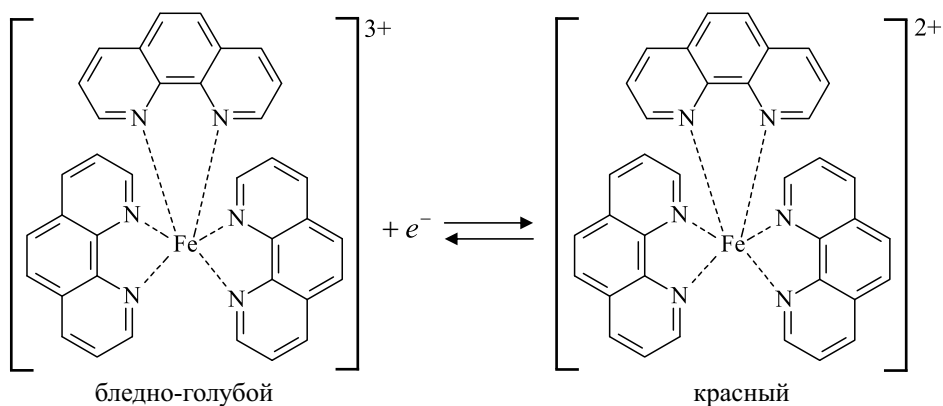
Таблица 14.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		E^0 , В при $[H^+] = 1$ моль/л
	Ind _{Ок}	Ind _{Вс}	
Нейтральный красный	красная	бесцветная	0,24
Метиленовый синий	синяя	— " —	0,53
Дифениламин	фиолетовая	— " —	0,76
Дифенилбензидин	— " —	— " —	0,76
Дифенилбензидинсульфонат натрия	красно-фиолетовая	— " —	0,84
Дифениламиносульфокислота	— " —	— " —	0,85
Эриоглуцин А	красная	зеленая	1,00
Трис-1,10-фенантролинат железа(II)	бледно-голубая	красная	1,06
<i>n</i> -Фенилантраниловая кислота	красно-фиолетовая	бесцветная	1,08
<i>o,o'</i> -Дифениламиндикарбоновая кислота	сине-фиолетовая	— " —	1,26
Трис-(2, 2'-дипиридилат рутения)	бесцветная	желтая	1,33

Окислительно-восстановительные индикаторы, наиболее часто используемые в аналитической химии, представлены в табл. 14.5. Среди используемых в аналитической практике индикаторов часто встречаются такие, у которых окрашена окисленная форма $\text{Ind}_{\text{ок}}$, например у дифениламина и его производных. В присутствии окислителей дифениламин необратимо окисляется до бесцветного дифенилбензидина. Дифенилбензидин обратимо окисляется до дифенилбензидинфиолетового. Дифенилбензидин и дифенилбензидинфиолетовый легко переходят друг в друга ($E_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{bc}}}^0 = 0,76 \text{ В}$) – см. разд. 3.5, уравнение (3.8).

Из производных дифениламина наиболее широко применяют фенилантранилиновую кислоту и дифениламиносульфоокислоту (окисленная форма имеет красно-фиолетовый цвет у того и другого индикаторов).

Двухцветным индикатором является ферроин, представляющий собой комплекс Fe^{2+} с *о*-фенантролином:



Крахмал является специфическим индикатором и в присутствии небольших количеств ионов I_3^- (I_2) образует адсорбционный комплекс, окрашенный в синий цвет, в образовании которого участвует растворимая часть крахмала β -амилоза. Комплекс легко разрушается, а следовательно, раствор обесцвечивается при восстановлении I_2 до I^- . При большой концентрации комплекс I_2 —крахмал разрушается, поэтому крахмал следует добавлять к растворам, содержащим незначительные количества иода, на что указывает светло-желтая окраска раствора.

Раствор крахмала, содержащий небольшие количества I_2 или I^- (иод-крахмальный индикатор), действует как общий окислительно-восстановительный индикатор и может быть использован при титровании сильных окислителей сильными восстановителями, или наоборот. В присутствии сильных окислителей ($E > 0,54 \text{ В}$) отношение концентраций $[\text{Иод}]/[\text{Иодид}]$ велико, и наблюдается синяя окраска иод-крахмального

комплекса; в присутствии сильных восстановителей ($E < 0,54$ В) преобладают ионы I^- , окрашенный комплекс разрушается. При использовании иод-крахмального индикатора изменение окраски не зависит от природы реагентов, а определяется потенциалом системы в точке эквивалентности. Специфический индикатор можно использовать как внешний индикатор в капельном варианте.

К окислительно-восстановительным индикаторам применимо уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ind}_{\text{Ок}}/\text{Ind}_{\text{Вс}}} = E_{\text{Ind}_{\text{Ок}}/\text{Ind}_{\text{Вс}}}^0 + (0,059/n) \lg [\text{Ind}_{\text{Ок}}]/[\text{Ind}_{\text{Вс}}].$$

Поскольку обычно принято считать, что переход окраски индикатора визуально фиксируется при $0,1 < [\text{Ind}_{\text{Ок}}]/[\text{Ind}_{\text{Вс}}] < 10$, область потенциалов перехода окраски окислительно-восстановительного индикатора можно вычислить по уравнению

$$\Delta E = E_{\text{Ind}_{\text{Ок}}/\text{Ind}_{\text{Вс}}}^0 \pm (0,059/n).$$

У дифениламина интервал потенциалов перехода окраски лежит в пределах 0,73–0,79 В, поэтому раствор индикатора будет бесцветным при $E < 0,73$ В и сине-фиолетовым – при $E > 0,79$ В. Середина интервала потенциалов перехода окраски индикатора соответствует значению стандартного потенциала $E_{\text{Ind}_{\text{Ок}}/\text{Ind}_{\text{Вс}}}^0$ индикатора.

Практически окислительно-восстановительный индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора входил в пределы скачка титрования, а E^0 индикатора совпало или было максимально близким к потенциалу точки эквивалентности и обязательно входило в интервал потенциалов, соответствующий скачку титрования.

На потенциал окислительно-восстановительных индикаторов существенно влияют рН среды и ионная сила раствора. Если рН среды в процессе титрования изменяется резко, переход окраски индикатора может не совпадать со скачком титрования.

Использование индикатора неизбежно приводит к погрешности при титровании – так называемой индикаторной погрешности, поскольку титрование заканчивается не при потенциале точки эквивалентности, а при потенциале, соответствующем изменению окраски индикатора (конечная точка титрования – КТТ). Например, при титровании раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , раствором бихромата калия в присутствии дифениламина ($E_{\text{Ind}}^0 = 0,76$ В) интервал перехода окраски индикатора равен $0,76 \pm 0,03 = (0,73\text{--}0,79)$ В, потенциал в точке эквивалентности

$$E_{\text{ТЭ}} = (6 \cdot 1,33 + 0,77)/7 = 1,25 \text{ В.}$$

Сопоставление значений потенциала в точке эквивалентности (1,25 В) и потенциала конечной точки титрования (0,76 В) свидетельствует о том, что часть ионов Fe^{2+} остается неоттитрованной. Знак погрешности – отрицательный.

Рассчитаем абсолютную погрешность титрования ($\Delta\%$), равную количеству недотитрованного Fe^{2+} . Титрование заканчивается при $E_{\text{КТТ}} = E_{\text{Ind}}^0$. Потенциал системы определяемого вещества к этому моменту совпадает с E_{Ind}^0 :

$$0,76 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

При этом остается неоттитрованным $\Delta\%$ Fe^{2+} . Если в ТЭ принять Fe^{3+} за 100%, то в момент изменения окраски индикатора ионов Fe^{3+} образуется на $\Delta\%$ меньше:

$$\begin{aligned} 0,76 &= 0,77 + 0,059 \lg [(100 - \Delta)/\Delta], \\ 0,059 \lg [(100 - \Delta)/\Delta] &= -0,01, \text{ откуда } \Delta = -87\%. \end{aligned}$$

Поскольку индикаторная погрешность велика, дифениламин не следует использовать в качестве индикатора в этих условиях.

В присутствии H_3PO_4 , связывающей Fe^{3+} в комплекс, реальный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ уменьшается ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,59$ В), а следовательно, изменится и потенциал в ТЭ:

$$E_{\text{ТЭ}} = (6 \cdot 1,33 + 0,59)/7 = 1,22 \text{ В.}$$

Погрешность титрования в этом случае составит:

$$\begin{aligned} 0,76 &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]), \\ 0,76 &= 0,59 + 0,059 \lg [(100 - \Delta)/\Delta], \\ 0,059 \lg [(100 - \Delta)/\Delta] &= 0,17, \text{ откуда } \Delta = 0,15\%. \end{aligned}$$

Индикатор принято считать пригодным для титрования, если индикаторная погрешность не превышает 0,1–0,2%.

14.2.6. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Согласно широко применяемой классификации, название окислительно-восстановительного метода титрования происходит от названия стандартного раствора (титранта). В табл. 14.6 представлены наиболее часто используемые в аналитической практике методы.

Стандартные растворы, применяемые в окислительно-восстановительных методах титрования, характеризуются широким интервалом

Таблица 14.6. Методы окислительно-восстановительного титрования

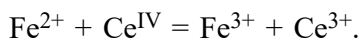
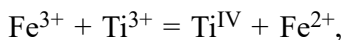
Название метода	Стандартный раствор (титрант)	Уравнения полуреакций системы титранта	E^0 , В	Особенности метода
<i>Стандартный раствор – окислитель</i>				
Перманганатометрия	KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	1,51 1,69 0,60	безындикаторный метод, используется в широкой области pH
Броматометрия	KBrO_3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52	индикатор – метиловый оранжевый; среда – сильноокислая
Цериметрия	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Ce}^{\text{IV}} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,44	индикатор – ферроин; среда – сильноокислая
Хроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	индикатор – дифениламин; среда – сильноокислая
Нитритометрия	NaNO_2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,20	внешний индикатор – иодид-крахмальная бумага; среда – слабоокислая

Окончание табл. 14.6

Название метода	Стандартный раствор (титрант)	Уравнения полуреакций системы титранта	E^0 , В	Особенности метода
Хлоридометрия	ICl	$2\text{ICl} + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1,06	индикатор – крахмал; среда – сильноокислая
Иодиметрия	I_2	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54	индикатор – крахмал
<i>Стандартный раствор – восстановитель</i>				
Аскорбинометрия	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0,18	индикаторы – вариаминовый синий или, для определения ионов железа(III), – роданид калия; среда – кислая
Титанометрия	TiCl_3	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	индикатор – метиленовый голубой; среда – кислая
Иодометрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09	индикатор – крахмал; вспомогательный реагент – KI; среда – слабокислая или нейтральная

значений окислительно-восстановительных потенциалов, следовательно, аналитические возможности этих методов велики. В случае, если титруемый раствор содержит только один компонент, обладающий достаточно высокой способностью к присоединению электронов, а титрант – единственный источник электронов (или наоборот) и при этом имеется надежный способ индикации КТТ, применим способ прямого титрования. Если эти условия не выполняются, используют косвенные способы титрования. Окислительно-восстановительная реакция между определяемым веществом и титрантом должна удовлетворять общим требованиям, предъявляемым к реакциям, используемым в титриметрии.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает нестехиометрично или недостаточно быстро, применяют косвенные способы титрования: обратное титрование и титрование заместителя. Например, при цериметрическом определении Fe^{3+} используют способ титрования заместителя:



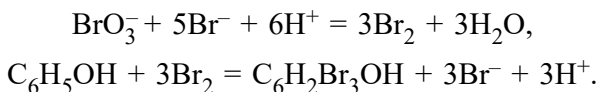
Ti^{3+} не мешает титрованию (см. разд. 14.2.3).

Окислительно-восстановительное титрование возможно, если в растворе присутствует одна подходящая степень окисления определяемого компонента. В противном случае до начала титрования необходимо провести предварительное восстановление (окисление) до подходящей степени окисления, как это делают, например, при анализе смеси Fe^{2+} и Fe^{3+} методом перманганатометрии. Предварительное восстановление (окисление) должно обеспечить количественный перевод определяемого элемента в нужную степень окисления. Вводимый для этой цели реагент должен представлять собой такое соединение, от избытка которого перед началом титрования легко освободиться (кипячением, фильтрованием и др.). В некоторых случаях методом редоксиметрии определяют соединения, не изменяющие своей степени окисления.

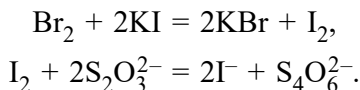
Так, титрованием заместителя определяют ионы кальция, цинка, никеля, кобальта и свинца в перманганатометрии, сильные кислоты – в иодометрии.

Окислительно-восстановительные реакции успешно используют для определения органических веществ. Так, перманганатометрически определяют такие соединения, как глицерин, глюкозу, сахарозу, ацетилацетон, органические кислоты и др. При определении непредельных органических соединений часто используют реакцию бромиро-

вания их бромом, образующимся в кислой среде по реакции бромида с броматом:



Избыток брома определяют иодометрически:



Титанометрическое титрование используют для определения органических красителей – индиго, фуксина, метиленовой сини, малахитового зеленого, эозина, родаминов и других веществ, которые при титровании восстанавливаются в бесцветные соединения.

Титрант, используемый при окислительно-восстановительном титровании, должен удовлетворять общим требованиям титриметрических методов анализа (см гл. 12). Он должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать практически до конца с титруемым веществом. Это требование означает, что реальный потенциал системы титранта должен быть значительно более положительным для окислителей и, соответственно, более отрицательным для восстановителей, чем реальные потенциалы систем титруемых компонентов. Но титрант не должен быть настолько сильным, чтобы реагировать с некоторыми другими компонентами раствора, помимо определяемого.

При выборе титранта для каждого конкретного определения следует учитывать мешающее влияние присутствующих в анализируемом растворе компонентов, кинетику реакции. Например, в присутствии хлористоводородной кислоты лучше использовать в качестве титранта стандартный раствор бихромата калия, а не перманганата калия, так как хлорид-ионы могут восстанавливать перманганат калия. Применение азотной кислоты приводит к появлению в системе дополнительного окислителя, который может взаимодействовать с восстановителем или влиять на поведение индикатора.

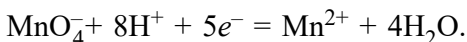
В ряде случаев для увеличения скорости окислительно-восстановительной реакции добавляют катализатор или нагревают раствор.

14.3. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

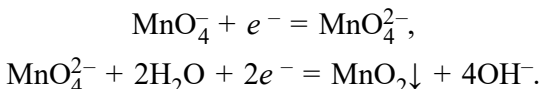
Перманганатометрия – один из наиболее часто применяемых методов окислительно-восстановительного титрования. В качестве титранта используют раствор перманганата калия, окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

14.3.1. Особенности и возможности метода

Наибольшее распространение в аналитической практике получил перманганатометрический метод определения в кислых средах: восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} проходит быстро и стехиометрично:



Особенностью метода является сильное влияние $[\text{H}^+]$ на E^0 системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ (см. табл. 14.6). При титровании в сильноокислых средах чаще всего используют серную кислоту. Хлористоводородную и азотную кислоты применять не следует, так как в их присутствии могут идти конкурирующие окислительно-восстановительные реакции. Восстановление перманганат-иона в щелочной среде протекает последовательно: сначала до манганат-иона MnO_4^{2-} , а затем до диоксида марганца MnO_2 :



Количественно восстановление перманганата в щелочной среде до манганата протекает в присутствии соли бария. $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ растворим в воде, в то время как BaMnO_4 – нерастворим ($K_S(\text{BaMnO}_4) = 2,46 \cdot 10^{-10}$), поэтому дальнейшее восстановление Mn^{VI} из осадка не происходит.

Перманганатометрически в щелочной среде, как правило, определяют органические соединения: формиат, формальдегид, муравьиную, коричную, винную, лимонную кислоты, гидразин, ацетон и др.

Индикатором конца титрования служит бледно-розовая окраска избытка титранта KMnO_4 (одна капля 0,004 моль/л раствора титранта придает заметную окраску 100 мл раствора). Поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении точки эквивалентности можно судить по появлению бледно-розовой окраски избытка титранта KMnO_4 при титровании прямым способом или по исчезновению окраски при реверсивном титровании (см. работу 7 на стр. 367). При анализе окрашенных растворов рекомендуется использовать индикатор ферроин.

К достоинствам перманганатометрического метода относят:

- 1) возможность титрования раствором KMnO_4 в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной);
- 2) применимость растворов перманганата калия в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми окислителями;
- 3) стехиометричность большинства окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- – при оптимально выбранных условиях с достаточной скоростью;

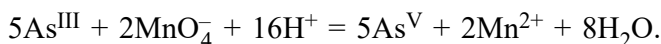
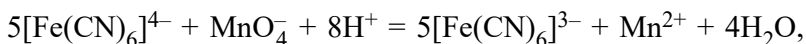
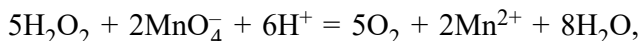
4) возможность титрования без индикатора;

5) доступность перманганата калия.

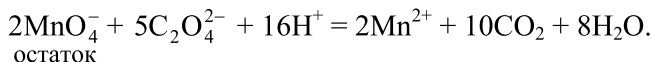
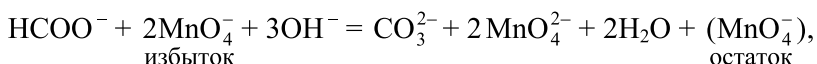
Наряду с перечисленными достоинствами метод перманганатометрии имеет и ряд недостатков: 1) титрант KMnO_4 готовят как вторичный стандарт, поскольку исходный реагент – перманганат калия – трудно получить в химически чистом состоянии; 2) реакции с участием MnO_4^- возможны в строго определенных условиях (pH, температура и т. д.); 3) титрование раствором KMnO_4 не рекомендуется проводить в присутствии Cl^- , что затрудняет определение некоторых веществ, поскольку HCl часто применяют для растворения минеральных объектов.

Перманганатометрию используют в следующих целях (табл. 14.7).

1. Определение восстановителей. Если окислительно-восстановительная реакция между определяемым восстановителем и MnO_4^- протекает быстро, то титрование проводят прямым способом. Так определяют оксалаты, нитриты, пероксид водорода, железо(II), ферроцианиды, мышьяковистую кислоту и др.:



В случае замедленных реакций определение проводят способом обратного титрования избытка перманганата. Так определяют муравьиную, поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды и другие органические соединения:



2. Определение окислителей. Добавляют избыток стандартного раствора восстановителя и затем титруют его остаток раствором KMnO_4 (способ обратного титрования). Например, хроматы, персульфаты, хлориты, хлораты и другие окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора Fe^{2+} , а затем оттитровав непрореагировавшее количество Fe^{2+} раствором KMnO_4 :

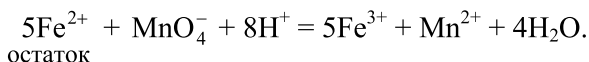
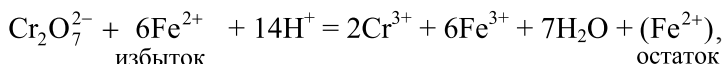


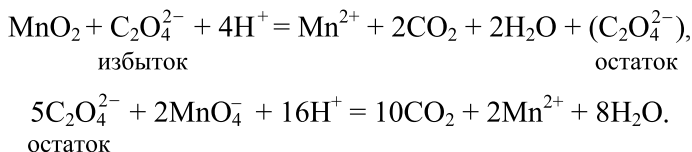
Таблица 14.7. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений перманганатометрическим методом

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Sb ^{III}	$5\text{Sb}^{\text{III}} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Sb}^{\text{V}} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	прямое титрование; среда – 2 моль/л HCl
Sn ²⁺	$5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	среда – 1 моль/л H ₂ SO ₄ ; исключить доступ O ₂
Ti ³⁺	$5\text{Ti}^{3+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Ti}^{4+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	среда – 1 моль/л H ₂ SO ₄
W ³⁺	$5\text{W}^{3+} + 3\text{MnO}_4^- + 24\text{H}^+ = 5\text{W}^{6+} + 3\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	– " –
U ⁴⁺	$5\text{U}^{4+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{U}^{6+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	– " –
V ⁴⁺	$5\text{V}^{4+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{V}^{5+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	– " –
Br [–]	$10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br}_2$	титрование в 2 моль/л H ₂ SO ₄ при кипячении для удаления Br ₂

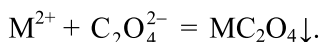
Окончание табл. 14.7

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
CH ₃ OH	$\underset{\text{изб}}{\text{CH}_3\text{OH}} + 6\text{MnO}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{MnO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + (\text{MnO}_4^-)_{\text{ост}}$ $\underset{\text{ост}}{2\text{MnO}_4^-} + \text{HCOO}^- + 3\text{Ba}^{2+} + 3\text{OH}^- = 2\text{BaMnO}_4\downarrow + \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>обратное титрование</p> <p>остаток непрореагировавшего MnO_4^- после добавления соли бария титруют раствором формиата натрия</p>
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , La ³⁺ , Th ⁴⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺	$\underset{\text{изб}}{\text{M}^{2+}} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \underset{\text{ост}}{\text{MC}_2\text{O}_4\downarrow} + (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{ост}}$ $\underset{\text{ост}}{5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{MC}_2\text{O}_4\downarrow$ $\text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}^{2+}$	<p>осадок MC_2O_4 отделяют и отбрасывают, фильтрат и промывные воды титруют при 70–80 °С раствором KMnO_4 в среде 2 моль/л H_2SO_4; титрование заместителя</p> <p>осадок MC_2O_4 отделяют, промывают, растворяют в 2 моль/л H_2SO_4 и титруют, как указано выше</p>

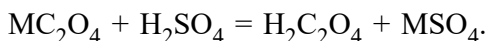
При определении содержания MnO_2 в пиролюзите к анализируемой навеске добавляют избыток стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (или оксалата аммония), 2 моль-экв/л-ный раствор серной кислоты и смесь нагревают на водяной бане при 70–80 °С. По окончании восстановления оттитровывают непрореагировавшее количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ раствором KMnO_4 :



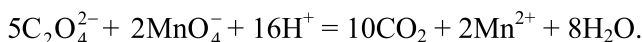
3. Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, проводят косвенным способом, например титрованием заместителя. Для этого определяемый компонент переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы кальция, цинка, кадмия, никеля, кобальта осаждают в виде малорастворимых оксалатов:



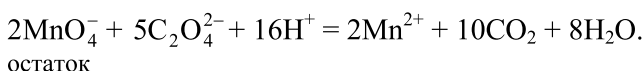
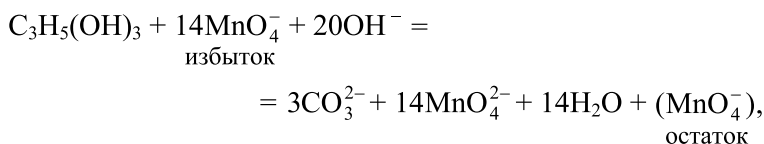
Осадок отделяют от раствора, промывают и растворяют в H_2SO_4 :



Затем $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (заместитель) титруют раствором KMnO_4 :



4. Определение органических соединений. Отличительной особенностью реакций органических соединений с MnO_4^- является их малая скорость. Определение возможно, если использовать косвенный способ: анализируемое соединение предварительно обрабатывают избытком сильнощелочного раствора перманганата и дают возможность реакции протекать необходимый период времени. Остаток перманганата титруют раствором оксалата натрия:



14.3.2. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия (вторичного стандарта)

Обычно применяемый для приготовления растворов титранта твердый перманганат калия всегда в какой-то степени загрязнен диоксидом марганца, поэтому по точной навеске нельзя приготовить стандартные растворы перманганата. Для получения достаточно устойчивых растворов перманганата принимают определенные меры. Наиболее важным фактором, влияющим на устойчивость перманганата, является каталитическое действие диоксида марганца, содержащегося в исходном препарате, а также образующегося при окислении перманганатом органических веществ, содержащихся в воде, применяемой для приготовления раствора. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Фильтрование следует проводить спустя некоторое время, чтобы произошло полное окисление примесей в воде, для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как целлюлоза реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Наиболее часто перманганат калия готовят в виде растворов концентрацией 0,05–0,10 моль-экв/л. Навеску рассчитывают, учитывая, что $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ (кислая среда); $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ (слабокислая, нейтральная среда); $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/1$ (щелочная среда).

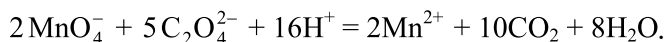
На технических весах в стеклянном бюксе взвешивают рассчитанную навеску исходного перманганата, переносят в коническую колбу и растворяют в определенном объеме дистиллированной воды при перемешивании. Обычно готовят 0,5–1,0 л 0,05 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 . Свежеприготовленный раствор KMnO_4 нагревают до кипения и поддерживают эту температуру приблизительно 1 ч. Затем раствор охлаждают и фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Можно перед фильтрованием оставить раствор при комнатной температуре на несколько дней.

Разложение раствора KMnO_4 ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов Mn^{2+} и диоксида марганца:



Для получения устойчивого раствора реагента влияние этих факторов нужно свести к минимуму. Для этого стандартные растворы KMnO_4 хранят в темном месте в темных склянках со стеклянными пробками. Правильно приготовленный раствор KMnO_4 , хранящийся при описанных условиях, устойчив в течение нескольких месяцев.

Для установки характеристик раствора перманганата обычно используют свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакцию между перманганат- и оксалат-ионами в кислой среде можно записать:



Механизм реакции рассмотрен выше (см. разд. 14.1.8). Для стандартизации раствора перманганата можно применять оксид мышьяка(III) As_2O_3 , железо (х. ч.), полученное электролитическим путем, двойной сульфат железа(II) и аммония (соль Мора) $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KI.

Приготовление раствора установочного вещества $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (первичного стандарта) сводится к следующему. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ не содержит кристаллизационной воды и почти не гигроскопичен, чистую соль легко получить перекристаллизацией и высушиванием при 105–110 °С. В связи с этим раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ готовят по точной навеске, которую рассчитывают, учитывая, что $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$. Раствор следует готовить примерно такой же концентрации, как раствор KMnO_4 .

Рассчитанную навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ взвешивают в бюксе на технических, затем на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу (пользуясь воронкой для пересыпания), растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и доводят объем до метки. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатками $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перенесенного в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор используют для стандартизации раствора KMnO_4 . Расчет титриметрических характеристик раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ аналогичен расчету для раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (см. разд. 13.3.1).

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор установочного вещества $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляют 10–15 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 и нагревают на водяной бане примерно до 70–80 °С. В начале титрования следует приливать из бюретки раствор KMnO_4 к горячему раствору оксалата по каплям. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезает окраска от предыдущей. Первоначально обесцвечивание раствора KMnO_4 будет происходить медленно, но затем по мере образования ионов Mn^{2+} оно ускоряется. Титрование заканчивают, когда избыточная капля раствора KMnO_4 окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1 мин (чтобы легче заметить бледно-розовую окраску, колбу рекомендуют ставить на

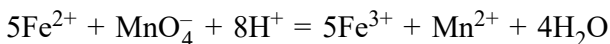
лист белой бумаги). Используя средний объем* титранта, затраченного на титрование (\bar{V}), рассчитывают характеристики раствора KMnO_4 . При расчете учитывают, что в точке эквивалентности число молей эквивалента титруемого вещества и титранта равны:

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение железа(II)

В сернокислом растворе реакция окисления



протекает быстро и количественно. Обычно железосодержащие руды, минералы, сплавы растворяют в концентрированной HCl . При титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 в присутствии ионов Cl^- возникают осложнения, связанные с тем, что реакция окисления ионов Fe^{2+} ионами MnO_4^- индуцирует окисление хлорида. Для устранения этого явления титрование проводят после добавления защитного раствора Циммермана–Рейнгардта, в состав которого входят MnSO_4 , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Для его приготовления смешивают 67 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 500 мл H_2O , 133 мл концентрированной H_2SO_4 , разбавленной водой до 1000 мл, и 160 мл 85%-го раствора H_3PO_4 . Назначение отдельных компонентов смеси состоит в следующем: 1) в присутствии Mn^{2+} сопряженное окисление Cl^- не наблюдается (см. разд. 14.1.8); 2) H_2SO_4 препятствует образованию продуктов гидролитического разложения солей железа и создает необходимую кислотность раствора для перманганатометрического титрования; 3) H_3PO_4 вводят для обесцвечивания раствора Fe^{3+} , имеющего желтую окраску и затрудняющего фиксирование конечной точки титрования по окраске перманганата, – образуется бесцветный комплекс $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$, одновременно улучшаются условия титрования, так как понижается реальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Выполнение работы. К исследуемому раствору соли железа(II) в мерной колбе прибавляют 1 моль-экв/л-ный раствор H_2SO_4 примерно до половины емкости колбы, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для

* Усреднять следует не менее трех результатов измерения объемов, различающихся объемом не более одной капли (0,03–0,05 мл).

титрования переносят пипеткой полученный раствор, добавляют 10 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 и 2–3 мл 6 моль-экв/л-ного раствора H_3PO_4 (при отсутствии Cl^-) или же 2–3 мл смеси Циммермана–Рейнгардта (в присутствии Cl^-). Холодный раствор медленно, при тщательном перемешивании титруют раствором KMnO_4 до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски. Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание железа(II):

$$\text{В ТЭ } n(^{1/1}\text{FeSO}_4) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

Содержание FeSO_4 (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{FeSO}_4) = c(^{1/5}\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) M(^{1/1}\text{FeSO}_4) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{FeSO}_4) = T(\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) M(^{1/1}\text{FeSO}_4) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{п}}],$$

где $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ – вместимость колбы и пипетки соответственно.

Работа 2. Определение железа(III)

Для прямого перманганатометрического определения ионов Fe^{3+} необходимо их предварительно количественно восстановить до Fe^{2+} , используя один из восстановителей: SnCl_2 , Zn , N_2H_4 .

Выполнение работы. Исследуемый раствор соли железа переносят в колбу с клапаном Бунзена. Клапан представляет собой короткую резиновую трубку с продольным разрезом посередине, верхний конец трубки закрыт стеклянной палочкой. Благодаря такому устройству газы выходят из колбы, а воздух в колбу не попадает. Затем добавляют 20 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 , 2–3 гранулы металлического цинка, закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане до полного восстановления Fe^{3+} . Полноту восстановления проверяют, поместив на часовое стекло каплю анализируемого раствора и 1–2 кристалла NH_4SCN , окрашивающегося в присутствии ионов Fe^{3+} в кроваво-красный цвет. Восстановленный раствор охлаждают, фильтруют, количественно переносят в мерную колбу и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Техника титрования и расчет аналогичны описанным при определении Fe^{2+} (см. выше):

$$n(^{1/1}\text{Fe}^{3+}) = n(^{1/1}\text{Fe}^{2+}) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

Содержание Fe^{3+} (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = c(^{1/5}\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) A(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = T(\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) A(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{п}}].$$

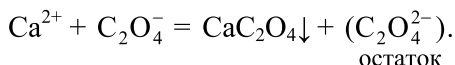
Работа 3. Анализ растворов, содержащих железо(II) и железо(III)

В отдельной пробе исходного раствора смеси ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} прямым титрованием раствором KMnO_4 определяют содержание Fe^{2+} ($\bar{V}_1(\text{KMnO}_4)$). Параллельно в такой же пробе анализируемой смеси восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} (методику восстановления см. выше) и титруют раствором KMnO_4 суммарное количество ионов Fe^{2+} ($\bar{V}_2(\text{KMnO}_4)$). Из результатов титрования общего содержания железа, после восстановления Fe^{3+} , вычитают результат титрования Fe^{2+} ($\bar{V}_2(\text{KMnO}_4) - \bar{V}_1(\text{KMnO}_4)$) и вычисляют содержание в анализируемой смеси ионов Fe^{3+} (по формулам, приведенным в работе 1).

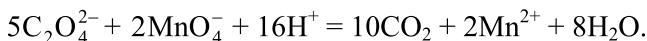
Работа 4. Определение кальция

Ионы Ca^{2+} определяют косвенно, используя реакцию осаждения их в виде CaC_2O_4 . При последующем титровании можно использовать способ обратного титрования (1) или титрования заместителя (2).

1. Осаждают ионы Ca^{2+} фиксированным объемом стандартного раствора оксалата аммония, взятого в избытке:



Затем остаток $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ титруют раствором KMnO_4 :



2. Осаждают ионы Ca^{2+} раствором оксалата аммония, взятом в избытке. Осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, растворяют на фильтре в разбавленной серной кислоте. Образующуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий Ca^{2+} , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в химический стакан вместимостью 200–250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 1–2 мл 1М-го раствора HCl , 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают до 70–80 °С. Затем медленно, по каплям (1–2 капли в 1 с), при непрерывном перемешивании добавляют избыток нагретого раствора оксалата аммония. После добавления раствора осадителя прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до исчезновения розовой окраски раствора и оставляют раствор с осадком на

1 ч на кипящей водяной бане для созревания осадка. Параллельно проводят осаждение не менее трех проб.

В случае осаждения ионов кальция фиксированным объемом раствора оксалата аммония с известной концентрацией (способ обратного титрования) созревший осадок оксалата кальция фильтруют через плотный фильтр «синяя лента», промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды осадок и стенки стакана, в котором проводилось осаждение. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу, добавляют 10 мл 1 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 , нагревают на водяной бане до 70–80 °С и титруют стандартным раствором KMnO_4 . Таким способом определяют содержание оксалат-ионов, не вошедших в реакцию с ионами кальция.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) = n[^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] - n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

Содержание Ca^{2+} (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \left[\frac{c(^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} - \frac{c(^{1/5}\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4)}{1000} \right] \times \\ \times A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \left[\frac{T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)} - \frac{T(\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4)}{M(^{1/5}\text{KMnO}_4)} \right] \times \\ \times A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}}.$$

При определении ионов кальция по способу замещения созревший осадок оксалата кальция количественно переносят на плотный фильтр и тщательно промывают несколько раз небольшими порциями разбавленного раствора оксалата аммония для удаления ионов Cl^- . Признаком конца промывания может служить отсутствие белого осадка при действии на порцию промывных вод (2–3 капли), подкисленных HNO_3 , раствором AgNO_3 . Затем промывают осадок дистиллированной водой для удаления избытка оксалат-ионов (отсутствие белого осадка при действии раствора Ca^{2+} на 2–3 капли промывных вод). Большого избытка промывных вод следует избегать, так как это может вызвать заметные потери за счет растворения осадка оксалата кальция. Бумажный фильтр прокалывают в центре острием стеклянной палочки, которую обмывают над фильтром серной кислотой, и тщательно

промывают его 40–50 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 , затем дважды – дистиллированной водой порциями по 10 мл.

Осадок оксалата кальция растворяют в серной кислоте ($K_s(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6} \gg (K_s(\text{CaSO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9})$), при этом образуется эквивалентное количество щавелевой кислоты. Полученный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нагревают на водяной бане до 70–80 °С и титруют стандартным раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Таким способом определяют содержание оксалат-ионов, связанных с определяемыми ионами кальция.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) = n(^{1/2}\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

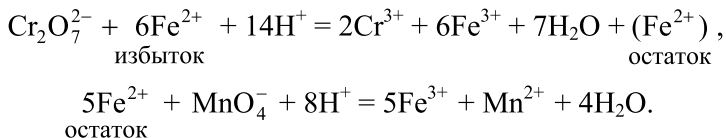
Содержание Ca^{2+} (в граммах) рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) [V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}})],$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{KMnO}_4) A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{п}}].$$

Работа 5. Определение дихромата калия

Окислители определяют перманганатометрически способом обратного титрования. При определении дихромата калия используют реакцию взаимодействия его с солями двухвалентного железа в кислой среде, избыток которых оттитровывают стандартным раствором KMnO_4 :



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 , 2–3 мл 6 моль-экв/л-ного раствора H_3PO_4 (при отсутствии Cl^-) или же 2–3 мл смеси Циммермана–Рейнгардта (в присутствии Cl^-), а затем фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора FeSO_4 или соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Холодный раствор, имеющий зеленую окраску (окраска Cr^{3+}), титруют при тщательном перемешивании до появления сероватой окраски. Еще 1–2 избыточные капли перманганата калия окрасят раствор в отчетливо розовый цвет, но при этом он будет уже перетитрован.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(^{1/1}\text{FeSO}_4) - n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

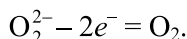
Содержание $K_2Cr_2O_7$ (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{c(\frac{1}{1}FeSO_4) V(FeSO_4)}{1000} - \frac{c(\frac{1}{5}KMnO_4) \bar{V}(KMnO_4)}{1000} \times \\ \times M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \frac{V_K}{V_{\Pi}},$$

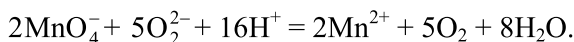
$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{T(FeSO_4) V(FeSO_4)}{M(\frac{1}{1}FeSO_4)} - \frac{T(KMnO_4) \bar{V}(KMnO_4)}{M(\frac{1}{5}KMnO_4)} \times \\ \times M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \frac{V_K}{V_{\Pi}}.$$

Работа 6. Определение пероксида водорода

При перманганатометрическом определении пероксида водорода используют его восстановительные свойства:



Реакцию окисления пероксида водорода перманганатом калия в кислой среде можно записать:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий H_2O_2 , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 и титруют стандартным раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин.

$$\text{В ТЭ } n(\frac{1}{2}H_2O_2) = n(\frac{1}{5}KMnO_4).$$

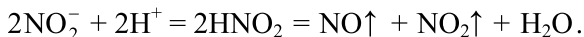
Содержание H_2O_2 (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(H_2O_2) = c(\frac{1}{5}KMnO_4) \bar{V}(KMnO_4) M(\frac{1}{2}H_2O_2) V_K / (1000 \cdot V_{\Pi}), \\ m(H_2O_2) = T(KMnO_4) \bar{V}(KMnO_4) M(\frac{1}{2}H_2O_2) V_K / [M(\frac{1}{5}KMnO_4) V_{\Pi}].$$

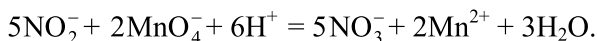
Работа 7. Определение нитритов

При перманганатометрическом определении нитритов изменяют порядок титрования на обратный (реверсивное титрование): стандартный раствор перманганата титруют анализируемым раствором нитрита.

Это обусловлено тем, что нитриты разлагаются в кислой среде с образованием оксидов азота:



Реакцию окисления нитрита раствором перманганата калия можно записать:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий NaNO_2 , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят пипеткой аликвотную часть стандартного раствора перманганата калия, добавляют 10 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 и 100 мл дистиллированной воды. Разбавленный раствор перманганата калия слегка нагревают и титруют раствором нитрита натрия до обесцвечивания розовой окраски раствора от одной капли титранта.

$$\text{В ТЭ } n(1/2\text{NaNO}_2) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

Содержание нитритов (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{NaNO}_2) = c(1/5\text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(1/2\text{NaNO}_2) V_{\text{к}} / [1000 \cdot \bar{V}(\text{NaNO}_2)],$$

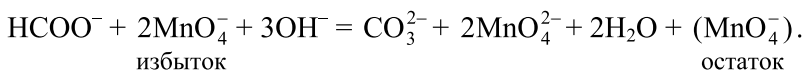
$$m(\text{NaNO}_2) =$$

$$= T(\text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(1/2\text{NaNO}_2) V_{\text{к}} / [M(1/5\text{KMnO}_4) \bar{V}(\text{NaNO}_2)],$$

где $\bar{V}(\text{NaNO}_2)$ – средний объем титранта, израсходованного на титрование.

Работа 8. Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты

При взаимодействии смеси муравьиной и уксусной кислот с избытком раствора перманганата калия в щелочной среде окисляется только формиат-ион, а ацетат-ион не реагирует:



Остаток MnO_4^- титруют оксалат-ионами.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCOOH и CH_3COOH , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализиру-

емого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный объем раствора KMnO_4 с известной концентрацией и 2 моль-экв/л-ный раствор KOH до $\text{pH} = 12$. После завершения реакции окисления HCOOH (10–15 мин) подкисляют раствор (до $\text{pH} = 1\text{--}2$) 1 моль-экв/л-ным раствором H_2SO_4 и титруют непрореагировавший KMnO_4 стандартным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до обесцвечивания.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{HCOOH}) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4) - n(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4).$$

Содержание HCOOH (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{HCOOH}) = \frac{c(^{1/5}\text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4)}{1000} - \frac{c(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \bar{V}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} \times \\ \times M(^{1/2}\text{HCOOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

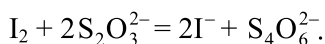
$$m(\text{HCOOH}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4)}{M(^{1/5}\text{KMnO}_4)} - \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \bar{V}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \\ \times M(^{1/2}\text{HCOOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}.$$

14.4. ИОДОМЕТРИЯ

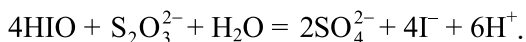
Иодометрические методы основаны на применении стандартного раствора тиосульфата натрия для титрования иода, выделившегося при взаимодействии определяемого окислителя с избытком иодида калия (при титровании заместителя) или оставшегося в избытке при медленном взаимодействии определяемого восстановителя с фиксированным объемом стандартного раствора иода (в случае обратного титрования).

14.4.1. Особенности и возможности метода

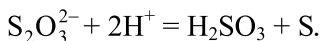
Иодид-ион является восстановителем умеренной силы, его применяют для определения большого числа окислителей. Прямое титрование стандартным раствором KI не используют из-за трудностей индикации конечной точки титрования: прекращение образования свободного иода с помощью крахмала заметить нельзя. Поэтому для определения окислителей иодометрическим методом применяют способ титрования заместителя. Прямое титрование окислителей стандартным раствором тиосульфата натрия невозможно в связи с тем, что только I_2 в нейтральной или слабокислой среде окисляет ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ быстро в соответствии со стехиометрией реакции:



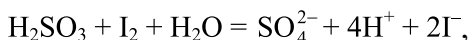
Другие окислители обладают способностью полностью или частично окислять тиосульфат до серы, сульфата или тетратионата, например:



При титровании иода раствором тиосульфата наиболее благоприятна нейтральная либо слабокислая среда. Высокая кислотность раствора приводит к разложению тиосульфата:



H_2SO_3 реагирует с I_2 в мольном соотношении 1:1:



тогда как на 1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ расходуется $1/2$ моль I_2 . В щелочной среде иодометрическое определение также не следует проводить из-за реакции диспропорционирования иода:



Индикация конечной точки титрования в иодометрии проводится с помощью индикатора крахмала, который добавляют в титруемый раствор только при приближении конечной точки титрования (см. разд. 14.2.5). Изменение окраски титруемого раствора иода из красно-бурой в светло-желтую указывает на то, что следует прибавлять индикатор.

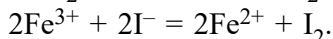
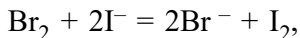
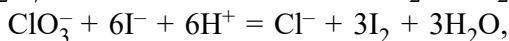
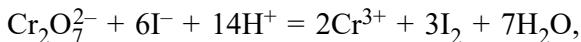
Методы иодометрии применимы для определения восстановителей, окислителей и веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. В связи с тем, что $E_{\text{I}_2/2\text{I}}^0$ не зависит от pH среды (при $\text{pH} < 10,0$), регулируя $[\text{H}^+]$, можно изменять окислительно-восстановительный потенциал анализируемых окислительно-восстановительных систем. При этом расширяется возможность иодометрических методов.

Источники погрешностей в иодометрических методах следующие:

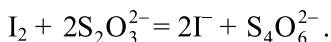
- 1) потери иода вследствие летучести;
- 2) окисление иодид-иона кислородом воздуха;
- 3) изменение характеристик стандартных растворов тиосульфата в процессе их хранения и использования;
- 4) изменение стехиометрии реакции иода с тиосульфатом при титровании щелочных растворов;
- 5) относительно медленная реакция окисления иодидов окислителями;
- 6) адсорбция элементного иода поверхностно-активными веществами и некоторыми осадками, получающимися в процессе иодоме-

трического титрования (поэтому в конце титрования следует тщательно перемешивать титруемый раствор, содержащий осадок).

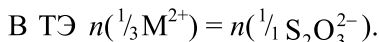
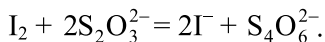
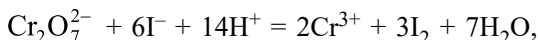
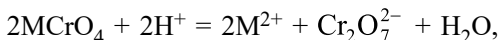
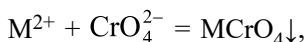
Иодометрию широко используют в аналитической практике для определения окислителей – хроматы, гипохлориты, галогены (хлор, бром), медь(II) и др.:



Выделяющийся во всех случаях иод оттитровывают раствором тиосульфата:



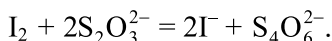
Вещества, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств в данных условиях (Pb^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -ионы), определяют способом титрования методом замещения:



Органические вещества определяют, как правило, способом обратного титрования; добавляют избыток стандартного раствора иода к пробе, после того как реакция между иодом и органическим соединением пройдет до конца (окисление проводят в щелочной среде), непрореагировавший иод титруют стандартным раствором тиосульфата, создав слабокислую среду. Так определяют, например, формальдегид и спирты:



Во всех случаях остаток непрореагировавшего иода титруют раствором тиосульфата:



Иодометрию широко используют в аналитической практике (табл. 14.8).

Таблица 14.8. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений иодометрическим методом

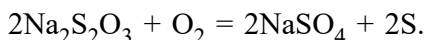
Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
<p style="text-align: center;"><i>Титрование заместителя</i> <i>(в результате предварительной реакции выделяется I₂, который титруют раствором Na₂S₂O₃)</i></p>		
ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	среда – 0,5 моль/л HCl; реакция замедлена
Br ₂ , Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	– " –
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$ $2\text{Mn}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	добавление Mn ²⁺ и NaOH, затем подкисление 2 моль/л HCl до pH = 4–5, введение KI
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$	среда – 1 моль/л H ₂ SO ₄ , катализатор – NH ₄ MoO ₃
MnO ₄ ⁻	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	среда – 0,1 моль/л H ₂ SO ₄
MnO ₂	$\text{MnO}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	среда – конц. раствор HCl
NO ₂ ⁻	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	среда – 1 моль/л H ₂ SO ₄
Fe ³⁺	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	среда – конц. раствор HCl, реакция замедлена
Ce ^{IV}	$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- = 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$	среда – 1 моль/л H ₂ SO ₄
S ₂ O ₈ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$	среда нейтральная, перед титрованием подкислить раствором HCl
Fe(CN) ₆ ³⁻	$2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$	среда – 1 моль/л HCl
Sb ^V	$\text{SbCl}_6^- + 2\text{I}^- = \text{SbCl}_4^- + 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	среда – 6 моль/л HCl

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$\text{M}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{MCrO}_4 \downarrow$ $2\text{MCrO}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{M}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	осадок MCrO_4 растворяют в 2 моль/л HCl в присутствии избытка KI
ROOH (органические пероксиды)	$\text{ROOH} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{ROH} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	среда – 0,1 моль/л HCl
RCOOH (карбоновые кислоты)	$6\text{R-COOH} + 5\text{KI} + \text{KIO}_3 = 6\text{R-COOK} + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	в присутствии избытка I^- и IO_3^-
<i>Обратное титрование</i>		
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ + (\text{I}_2)$ изб ост	остаток I_2 в слабокислой среде титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
S^{2-}	$\text{S}^{2-} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + (\text{I}_2)$ ост	— " —
Cd^{2+} , Zn^{2+}	$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{MS} \downarrow + 2\text{H}^+$ $\text{MS} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{M}^{2+}$ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- + (\text{I}_2)$ изб ост	осадок MS растворяют в 3 моль/л HCl , добавляют избыток I_2 , остаток которого титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (тиомочевина)	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{I}^- + 10\text{H}^+ + (\text{I}_2)$ изб ост	остаток I_2 в нейтральной среде титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ (семикарбазид)	$\text{NH}_2\text{NHCONH}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+ + (\text{I}_2)$ изб ост	— " —

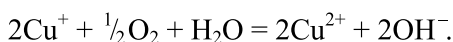
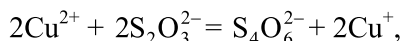
14.4.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия (вторичный стандарт)

Растворы тиосульфата обычно готовят из кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежеприготовленные растворы первое время медленно изменяют свои характеристики, вследствие разложения тиосульфата натрия. По этим причинам готовят обычно раствор приблизительно необходимой концентрации и стандартизируют его по другому исходному веществу.

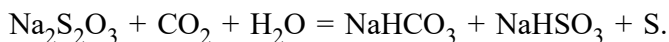
Важнейшими факторами, определяющими устойчивость раствора тиосульфата, являются значения pH, присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и воздействие прямого солнечного света. Для приготовления растворов тиосульфата следует применять дистиллированную воду, не содержащую примесей ионов тяжелых металлов – катализаторов окисления тиосульфата кислородом воздуха:



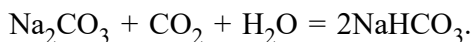
В присутствии катализаторов ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} реакция разложения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ускоряется за счет образования неустойчивых на воздухе ионов металла в низших степенях окисления, например:



Для приготовления растворов рекомендуется свежeproкипяченная вода, так как бактерии разлагают растворы тиосульфата. Активность бактерий при pH = 9–10 минимальна. Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как хлороформ, бензоат натрия или HgI_2 . Кипячение воды для приготовления растворов тиосульфата также обеспечивает удаление растворенного CO_2 , под влиянием которого будут изменяться характеристики раствора, поскольку восстановителем вместо $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет выступать NaHSO_3 :



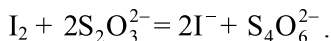
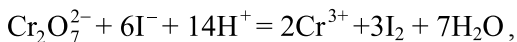
Добавление небольших количеств (0,1 г/л) Na_2CO_3 способствует удалению CO_2 :



Скорость разложения тиосульфата возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. Если раствор начинает мутнеть, его следует заменить. Наиболее часто $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ готовят в виде 0,05 моль-экв/л-ных растворов. Навеску рассчитывают, принимая $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1/1$.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия (вторичного стандарта) дистиллированную воду для растворения тиосульфата натрия предварительно кипятят 1 ч, охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым КОН. Взвешенную в бюксе на технических весах навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде. Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят обычно через 5–7 дней.

Первичными стандартами для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут быть окислители (KBrO_3 , $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ и др.), выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов эквивалентное количество иода, который титруют стандартизуемым раствором тиосульфата. Чаще используют бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который можно легко получить в химически чистом состоянии перекристаллизацией; он негигроскопичен и не содержит кристаллизационной воды; растворы его устойчивы при продолжительном хранении. Способ стандартизации основан на реакциях:



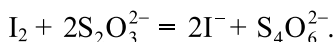
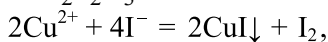
Методика приготовления раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ аналогична методике приготовления первичного стандарта $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. разд. 14.3.2). При расчете навески следует помнить, что $f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$.

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор установочного вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляют 10 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 и 1 г кристаллического KI (или соответствующий объем его концентрированного раствора). Колбы закрывают стеклянными пробками или накрывают часовыми стеклами, содержимое перемешивают, дают постоять 5–10 мин в темном месте пока не завершится реакция. Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока окраска не станет бледно-желтой, затем титруемый раствор разбавляют водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и заканчивают титрование в тот момент, когда синяя окраска раствора перейдет в бледно-зеленую (ионы Cr^{3+}). Титриметрические характеристики раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают, учитывая, что в ТЭ $n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение меди(II)

Определение основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} и I^- и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве I_2 стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий ионы Cu^{2+} , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора пипеткой переносят в конические колбы для титрования, добавляют по 2–3 г твердого KI и 5 мл 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 . Колбы закрывают стеклянными пробками, которые перед титрованием обмывают дистиллированной водой. Выделившийся I_2 после завершения реакции (10–15 мин) титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала, как указано выше.

$$\text{В ТЭ } n(1/1\text{Cu}^{2+}) = n(1/1\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Содержание Cu^{2+} (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) A(\text{Cu}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) A(\text{Cu}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{п}}].$$

Работа 2. Определение сильных кислот

Реакция взаимодействия KI с KIO_3 протекает только в кислой среде:



Выделившийся I_2 растворяется в растворе KI, взятом в избытке:



Количество выделившегося иода эквивалентно количеству прореагировавшей кислоты. В растворах слабых кислот $[\text{H}^+]$ мала, окислительно-восстановительная реакция протекает медленно.

Выполнение работы. Навески KI (~1 г) и KIO_3 (~0,1 г), взятые примерно в двухкратном избытке по сравнению с предполагаемым количеством сильной кислоты и взвешенные в бюксе на технических весах, переносят в конические колбы для титрования, приливают с помощью пипетки аликвотную часть анализируемого раствора кислоты. Колбы закрывают пробками, перемешивают 5 мин и оставляют еще

на 5 мин. Пробки обмывают над колбами дистиллированной водой из промывалки и титруют выделившийся I_2 стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-желтой. Затем добавляют 2–3 мл крахмала и дотитровывают иод стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски.

$$\text{В ТЭ } n(f_{\text{экв}} \text{ HAn}) = n(^{1/1} Na_2S_2O_3).$$

Содержание HAn (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{HAn}) = c(^{1/1} Na_2S_2O_3) \bar{V}(Na_2S_2O_3) M(f_{\text{экв}} \text{ HAn}) V_K / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m(\text{HAn}) = T(Na_2S_2O_3) \bar{V}(Na_2S_2O_3) M(f_{\text{экв}} \text{ HAn}) V_K / [M(^{1/1} Na_2S_2O_3) V_{\text{п}}].$$

Работа 3. Определение сульфитов

Сульфиты определяют иодометрически способом обратного титрования. К анализируемой пробе добавляют избыток стандартного раствора иода, после того как реакция между иодом и сульфит-ионами пройдет до конца, непрореагировавший иод титруют в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски раствора. Реакция между иодом и сульфит-ионами протекает сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация сульфит-ионов становится незначительной.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий ионы SO_3^{2-} , разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода, колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5–10 мин в темном месте, пока не завершится реакция. Избыток не вошедшего в реакцию иода титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем титруемый раствор разбавляют дистиллированной водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и заканчивают титрование в тот момент, когда от одной капли титранта обесцветится синяя окраска раствора.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2} SO_3^{2-}) = n(^{1/2} I_2) - n(^{1/1} Na_2S_2O_3).$$

Содержание SO_3^{2-} (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(SO_3^{2-}) = \frac{c(^{1/2} I_2) V_I(I_2)}{1000} - \frac{c(^{1/1} Na_2S_2O_3) \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{1000} M(^{1/2} SO_3^{2-}) \frac{V_K}{V_{\text{п}}},$$

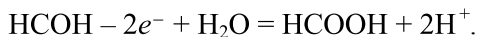
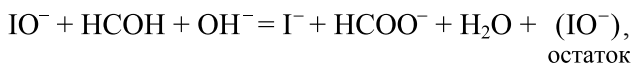
$$m(SO_3^{2-}) = \frac{T(I_2) V(I_2)}{M(^{1/2} I_2)} - \frac{T(Na_2S_2O_3) \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{M(^{1/1} Na_2S_2O_3)} M(^{1/2} SO_3^{2-}) \frac{V_K}{V_{\text{п}}}.$$

Работа 4. Определение формальдегида

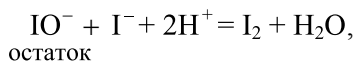
Формальдегид определяют иодометрически способом обратного титрования. К анализируемой пробе в щелочной среде добавляют избыток стандартного раствора иода, при этом протекает реакция диспропорционирования иода:



Образующийся гипоиодит (IO^-), обладая более высоким окислительным потенциалом, чем I_2 , окисляет формальдегид до муравьиной кислоты, которая в щелочной среде образует формиат:



При подкислении раствора непрореагировавший гипоиодит разрушается и образуется иод



который титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Выполнение работы. В мерную колбу с анализируемым раствором формальдегида добавляют 5 мл 2 моль-экв/л-ного раствора КОН, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвотную часть раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода и 20 мл 2 моль-экв/л-ного раствора КОН. Цвет раствора должен быть бледно-желтым. Буро-коричневая окраска раствора указывает на то, что реакция диспропорционирования иода прошла не полностью. В этом случае надо добавить еще несколько миллилитров 2 моль-экв/л-ного раствора КОН.

Колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5–10 мин в темном месте для полного завершения окисления формальдегида гипоиодитом. Затем щелочной раствор нейтрализуют, добавив 2 моль-экв/л-ный раствор H_2SO_4 , избегая избытка кислоты (объем 2 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 должен примерно соответствовать объему 2 моль-экв/л-ного раствора КОН, прибавленному в коническую колбу для титрования). Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{НСОН}) = n(^{1/2}\text{I}_2) - n(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Содержание HCON (в граммах) вычисляют по формулам:

$$m(\text{HCON}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2) V(\text{I}_2)}{1000} - \frac{c(\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M(\frac{1}{2}\text{HCON}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$m(\text{HCON}) = \frac{T(\text{I}_2) V(\text{I}_2)}{M(\frac{1}{2}\text{I}_2)} - \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} M(\frac{1}{2}\text{HCON}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}.$$

14.5. ИОДИМЕТРИЯ

Иод широко применяют в качестве окислительно-восстановительного реагента, для которого полуреакция может быть представлена следующим образом:



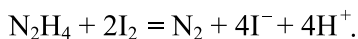
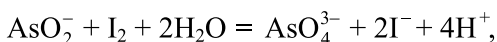
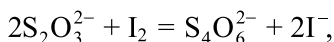
Значение потенциала системы $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$ занимает промежуточное положение между значениями потенциалов для типичных сильных окислителей и восстановителей (см. приложение 3). Поэтому окислительно-восстановительные реакции с использованием этой полуреакции применяют как для определения восстановителей, так и окислителей.

В иодиметрическом методе титрантом служит раствор иода, являющегося сравнительно слабым окислителем.

14.5.1. Особенности и возможности метода

Источником погрешностей в иодиметрии является недостаточная устойчивость раствора иода, связанная с его летучестью, малой растворимостью и склонностью иодида окисляться кислородом воздуха. В связи с этим иодиметрический метод имеет ограниченное применение.

Сильные восстановители определяют прямым титрованием стандартным раствором иода:



Особенностью метода является то, что $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$ не зависит от $[\text{H}^+]$ при значениях $\text{pH} < 10,0$ (см. рис. 14.3). При $\text{pH} > 10,0$ протекает реакция:



Образующийся гипоидит (IO^-) обладает более высоким окислительным потенциалом, чем I_2 , стехиометрия реакций нарушается, и, следовательно, в щелочной среде иодиметрия неприменима. В достаточно кислых средах увеличивается скорость реакции окисления иодида кислородом воздуха. Поэтому оптимальными средами для иодиметрических определений являются нейтральная и слабокислая.

В иодиметрии конечная точка титрования фиксируется по появлению или исчезновению окраски иода вблизи точки эквивалентности. Обычно для обнаружения конечной точки титрования раствором иода используют три различных приема.

1. Если иод – единственное окрашенное вещество в системе, появление или исчезновение буро-коричневой окраски является довольно чувствительным признаком для установления конечной точки титрования.

2. Чтобы добиться более высокой чувствительности, к раствору добавляют несколько миллилитров не смешивающегося с водой органического растворителя, например тетрахлорида углерода или хлороформа. При встряхивании основная масса иода переходит в органический слой и придает ему интенсивную фиолетовую окраску.

3. Широко используемым индикатором в иодиметрии является водная суспензия крахмала, придающая раствору, содержащему следы иода, интенсивную синюю окраску за счет образования иод-крахмального комплекса.

В связи с незначительной окислительной способностью иода (значение E^0 мало) при определении некоторых веществ иодиметрическим методом следует тщательно соблюдать оптимальные условия, обеспечивающие полноту протекания окислительно-восстановительной реакции между иодом и определяемым веществом (рН, присутствие комплексообразующих реагентов). Несмотря на то что в кислых растворах рН мало влияет на $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$, при окислении многих веществ, реагирующих с иодом, образуются ионы H^+ , поэтому положение равновесия таких окислительно-восстановительных реакций в значительной степени зависит от рН. Регулируя рН, можно значительно снизить $E^{0'}$ системы определяемого вещества и тем самым увеличить $\Delta E^{0'}$, а следовательно, и константу равновесия реакции, используемой при титровании, как, например, при иодиметрическом определении As^{III} . Для этой же цели могут быть использованы реакции комплексообразования (см. разд. 14.1.3).

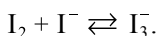
Иодиметрию применяют в аналитической практике для определения неорганических и органических соединений. Примеры таких определений представлены в табл. 14.9.

Таблица 14.9. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений иодиметрическим методом

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Sb^{III}	$\text{SbO}^+ + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{SbO}_2^+ + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	прямое титрование, среда – NaHCO_3 и тартрат в качестве комплексообразующего реагента
As^{III}	$\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	среда – NaHCO_3
Sn^{IV}	$\text{Sn}^{\text{IV}} + \text{Pb} = \text{Sn}^{\text{II}} + \text{Pb}^{2+}$ $\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{I}_2 = \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	предварительное восстановление Sn^{IV} до Sn^{2+} металлическим Pb или Ni, среда – 1 моль/л HCl, титруют без доступа воздуха
RSH (тиогликолевая кислота, цистеин, глутатион)	$2\text{RSH} + \text{I}_2 = \text{RSSR} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	pH = 4–5
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтил-свинец)	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{I}_2 =$ $= \text{PbI}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	среда – метанол

14.5.2. Приготовление и стандартизация раствора иода (вторичный стандарт)

Кристаллический иод мало растворим в воде (0,00133 моль/л), но его растворимость существенно повышается в водном растворе иодида калия вследствие образования трийодид-иона (I_3^-):

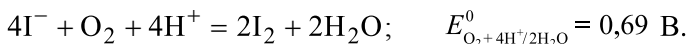


Трийодид-ион и молекулярный иод в окислительно-восстановительных реакциях выступают как реагенты практически равной окислительной способности ($E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,535 \text{ В}$, $E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0 = 0,536 \text{ В}$). Растворы I_2 в KI обычно называют для простоты растворами иода. Хотя стандартные растворы иода можно приготовить в качестве первичного стандарта по точной навеске чистого кристаллического иода, обычно сначала готовят раствор иода приблизительно необходимой концентрации $\approx 0,05$ моль-экв/л (вторичный стандарт) и стандартизируют его по тиосульфату натрия.

Учитывая, что иод медленно растворяется в растворе иодида калия, навеску иода, взвешенную на технических весах в закрытом бюк-

се, следует полностью растворить в небольшом объеме концентрированного раствора иодида, а затем разбавить до нужного объема дистиллированной водой. Перед разбавлением весь иод должен перейти в раствор, в противном случае нормальность приготовленного титранта будет непрерывно увеличиваться за счет медленного перехода в раствор нерастворившегося иода.

Растворы иода неустойчивы вследствие летучести иода и способности растворенного атмосферного кислорода окислять иодид-ион до иода:



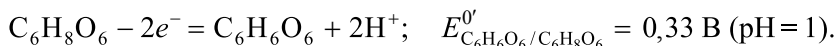
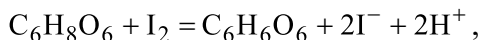
Этот процесс медленный, но он ускоряется при нагревании и воздействии света. Поэтому определения с использованием растворов иода следует проводить на холоду. Ионы металлов с переменной степенью окисления (особенно Cu^{2+}) также оказывают каталитическое действие на окисление иодида. Окисление иодида способствует уменьшению pH; в нейтральных растворах иода окисление незначительно. В связи с этим необходимо хранить стандартный раствор иода в темной бутылке с притертой пробкой.

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор иода и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет светло-желтой. Затем добавляют 2–3 мл индикатора (крахмал) и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора. Используя средний объем титранта, затраченного на титрование, рассчитывают титриметрические характеристики раствора иода.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение аскорбиновой кислоты

Аскорбиновую кислоту определяют иодиметрически прямым титрованием стандартным раствором иода в кислой среде. Реакцию окисления аскорбиновой кислоты можно представить уравнением



Выполнение работы. Навеску (0,1–0,2 г) аскорбиновой кислоты, взвешенную на аналитических весах (г), переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл

6 моль-экв/л-ного раствора H_2SO_4 , 2–3 мл индикатора крахмала и тщательно перемешивают. Титруют стандартным раствором иода до появления синей окраски раствора. Параллельно проводят определение не менее трех проб.

$$\text{В ТЭ } n(\text{}^{1/2}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{}^{1/2}\text{I}_2).$$

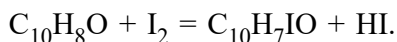
Содержание аскорбиновой кислоты (в %) вычисляют по формулам:

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)\% = c(\text{}^{1/2}\text{I}_2) \bar{V}(\text{I}_2) M(\text{}^{1/2}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 100 / [1000 \cdot g(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)],$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)\% = T(\text{I}_2) \bar{V}(\text{I}_2) M(\text{}^{1/2}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot 100 / [M(\text{}^{1/2}\text{I}_2) g(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)].$$

Работа 2. Определение β -нафтола

β -нафтол определяют иодиметрически прямым титрованием стандартным раствором иода в присутствии гидрокарбоната натрия, который создает оптимальную кислотность среды ($\text{pH} = 7\text{--}8$), обеспечивающую полноту протекания окислительно-восстановительной реакции



Выполнение работы. Навеску (0,04–0,06 г) β -нафтола, взвешенную на аналитических весах (г), помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 1 мл 5%-го раствора NaOH и 10 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения навески. В полученный раствор добавляют по каплям 2 моль-экв/л-ный раствор HCl до $\text{pH} = 1\text{--}2$, 5–10 капель 1%-го раствора крахмала и оттитровывают примеси, содержащиеся в техническом β -нафтоле, стандартным раствором I_2 до появления синего окрашивания (объем израсходованного стандартного раствора I_2 не учитывают). Затем к титруемому раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды, небольшими порциями 2,5 г NaHCO_3 и при энергичном перемешивании медленно титруют β -нафтол стандартным раствором I_2 до появления синего окрашивания, не исчезающего 1 мин. Параллельно проводят определение не менее трех проб.

$$\text{В ТЭ } n(\text{}^{1/2}\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}) = n(\text{}^{1/2}\text{I}_2).$$

Содержание β -нафтола (в %) вычисляют по формулам:

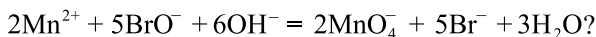
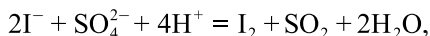
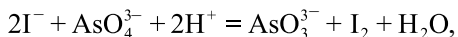
$$\omega(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})\% = c(\text{}^{1/2}\text{I}_2) \bar{V}(\text{I}_2) M(\text{}^{1/2}\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}) \cdot 100 / [1000 \cdot g(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})],$$

$$\omega(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})\% = T(\text{I}_2) \bar{V}(\text{I}_2) M(\text{}^{1/2}\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}) \cdot 100 / [M(\text{}^{1/2}\text{I}_2) g(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})].$$

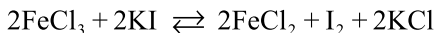
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Перечислите основные титриметрические методы окисления–восстановления. С чем связано название каждого метода, какие растворы являются стандартными в перманганатометрии, иодометрии, хроматометрии? Каким требованиям должны удовлетворять первичные стандарты в оксидиметрии? Каким требованиям должны удовлетворять титранты в оксидиметрии?
2. Дайте общую характеристику титрантов-окислителей, применяемых в окислительно-восстановительных методах. Приведите примеры определений с использованием титрантов-окислителей.
3. Каким отличительным признаком характеризуются окислительно-восстановительные реакции?
4. Какой потенциал принято называть стандартным? Приведите примеры. Чем определяется и что характеризуют знак и абсолютное значение стандартного потенциала?
5. Какой потенциал называют реальным? Чем объяснить различие значений стандартных и реальных потенциалов?
6. Какую зависимость выражает уравнение Нернста? Для каких окислительно-восстановительных систем это уравнение применимо?
7. Какие факторы и как влияют на окислительно-восстановительный потенциал? Можно ли учесть это влияние при использовании уравнения Нернста?
8. В каком случае окислительно-восстановительный потенциал зависит от pH?
9. В какой момент окислительно-восстановительного титрования потенциал равен E^0 титруемой окислительно-восстановительной системы, а в какой момент – E^0 окислительно-восстановительной системы титранта?
10. В каких случаях при проведении окислительно-восстановительных реакций побочные реакции комплексообразования повышают потенциал, а в каких случаях понижают?
11. Объясните причины изменения потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ относительно E^0 в присутствии лигандов: CN^- ; ЭДТА; 1,10-фенантролина.
12. Какую функцию (окислителя, восстановителя) по отношению к $\text{I}_2/2\text{I}^-$ будут выполнять окислительно-восстановительные пары: S^0/S^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}$; $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$; Fe^{2+} ?
13. Для редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^0 = 0,77 \text{ В}$, а в 3М-ном растворе HCl $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,688 \text{ В}$. Чем объясняется различие в значениях этих потенциалов?

14. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+/\text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 8,0$ и $\text{pH} = 1,0$, если $[\text{HAsO}_2] = [\text{H}_3\text{AsO}_4]$.
15. При каком отношении $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен стандартному потенциалу?
16. Можно ли действием Cl_2 окислить SnCl_2 до SnCl_4 ; действием HNO_3 окислить Mn^{2+} до Mn_4^{+} ; действием Fe^{2+} восстановить Cl_2 до Cl^- ; действием PbO_2 в кислой среде окислить Cl^- до Cl_2 ?
17. Будет ли происходить реакция взаимодействия Cu^{2+} с I^- с образованием малорастворимого CuI в присутствии ЭДТА ($\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CuY}^{2-}) = 18,80$); $K_s(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$)?
18. Как можно сместить направление окислительно-восстановительной реакции? Приведите примеры и подтвердите их расчетами.
19. Как изменить направление следующих окислительно-восстановительных реакций:

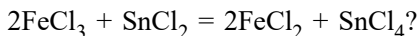
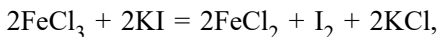


20. В каком направлении будет смещено равновесие реакции

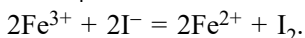


в результате добавления в раствор избытка H_3PO_4 , ЭДТА?

21. Какие из реакций практически необратимы:

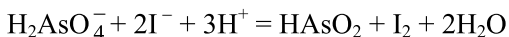


22. Каково соотношение между разностью потенциалов окислительно-восстановительных систем и константой равновесия окислительно-восстановительной реакции?
23. При каких условиях рассчитанная константа равновесия окислительно-восстановительной реакции будет термодинамической, концентрационной, условной?
24. Рассчитать константу равновесия следующей реакции, проводимой в 1М-ном растворе HClO_4 :



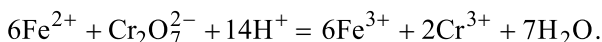
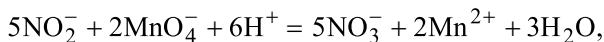
Количественно ли восстанавливается Fe^{3+} эквивалентным количеством иодида? Если не количественно, укажите, как сместить направление этой реакции вправо (в 1М-ном растворе HClO_4 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,74 \text{ В}$; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{0'} = 0,56 \text{ В}$).

25. Как изменится константа равновесия окислительно-восстановительной реакции



при изменении pH от 0 до 4?

26. Какие окислительно-восстановительные реакции принято считать индуцированными? В чем различие индуцированных цепной и сопряженной реакций, сопряженной и побочной реакций?
27. Какие реакции называют сопряженными? Поясните ответ на примере титрования Fe^{2+} раствором KMnO_4 в среде HCl . Какая частица в этом примере будет являться актором; индуктором; акцептором?
28. Постройте кривую титрования 50 мл 0,05000 моль-экв/л-ного раствора Fe^{2+} 0,1000 моль-экв/л-ным раствором Ce^{IV} в присутствии 1,0 моль/л H_2SO_4 .
29. Рассчитайте $[\text{Fe}^{2+}]$ в точке эквивалентности и сделайте вывод о возможности количественного определения Fe^{2+} титрованием его:
- 0,05000 моль-экв/л-ного раствора 0,05000 моль-экв/л-ным раствором KMnO_4 ;
 - 0,05000 моль-экв/л-ным раствором I_2 .
30. Напишите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности для реакций:



31. Какие способы определения конечной точки титрования в методах окисления–восстановления Вам известны?
32. Что представляют собой окислительно-восстановительные индикаторы? В каких случаях применение их целесообразно? Какой химический процесс является причиной изменения их окраски? По какому принципу выбирается индикатор?
33. Рассчитайте интервал перехода окраски редокс-индикаторов дифенилбензидинсульфоната натрия ($E^0 = 0,84 \text{ В}$) и ферроина ($E^0 = 1,06 \text{ В}$).
34. Каковы особенности приготовления стандартного раствора KMnO_4 и условий его хранения?
35. Почему фактор эквивалентности KMnO_4 различен при проведении реакций в кислой, щелочной или нейтральной средах? Рассчитайте его значение в этих средах.

36. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора KMnO_4 ? Какие требования к ним предъявляют?
37. Как определить перманганатометрическим методом вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, например ионы Ca^{2+} ?
38. Как определяют окислители перманганатометрическим методом, например Fe^{3+} , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
39. Вычислите концентрацию раствора KMnO_4 в моль-экв/л при использовании его в качестве титранта в кислой и нейтральной средах ($T(\text{KMnO}_4) = 0,005815$ г/мл).
40. В каких условиях проводят определение ионов Fe^{2+} в присутствии хлорид-ионов перманганатометрическим методом?
41. В мерной колбе вместимостью 100 мл приготовлен раствор, содержащий 0,6384 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какой объем 0,09349 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 будет израсходован на титрование 10,00 мл раствора оксалата натрия? Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.
42. На титрование раствора FeSO_4 израсходовано 17,25 мл раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,01406$ г/мл. Сколько граммов железа содержится в пробе?
43. Раствор FeCl_3 объемом 15,00 мл в среде хлористоводородной кислоты обработан металлическим цинком. Полученный раствор в присутствии защитной смеси Циммермана–Рейнгардта (сульфат марганца, серная и фосфорная кислоты) оттитрован 22,40 мл 0,05025 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 . Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора FeCl_3 .
44. Из мерной колбы вместимостью 100 мл отобрано 10,00 мл раствора, содержащего FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. На его титрование расходуется 12,50 мл 0,05000 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 . На титрование такого же объема раствора после обработки его цинком в присутствии H_2SO_4 расходуется 21,22 мл того же раствора KMnO_4 . Сколько граммов FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится в растворе в мерной колбе?
45. Какую навеску пиролюзита, содержащего около 50% MnO_2 , надо взять для анализа, чтобы после ее обработки 30,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $T = 0,004838$ г/мл на титрование полученной смеси расходовалось 10,00 мл 0,05000 моль экв/л-ного раствора KMnO_4 ?
46. Навеска известняка массой 0,8802 г переведена в раствор и обработана 0,5422 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок отфильтрован, промыт. Фильтрат и промывные воды оттитрованы 21,10 мл 0,09514 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 . Каково процентное содержание кальция в известняке?

47. Навеска 2,100 г стали, содержащей хром, переведена в раствор. Хром окислен до Cr^{VI} . К полученному раствору прилито 25,00 мл раствора FeSO_4 . Смесь подкислена серной кислотой и оттитрована 10,00 мл 0,05000 моль-экв/л-ного раствора KMnO_4 . На титрование 10,00 мл раствора FeSO_4 расходуется 15,00 мл того же раствора KMnO_4 . Каково процентное содержание хрома в стали?
48. Какие стандартные растворы используют в иодометрии? Каковы особенности приготовления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
49. Какие вещества применяют в качестве первичных стандартов в методе иодометрии? В каких средах и почему проводят титрование? Как проводят индикацию КТТ?
50. Приведите примеры иодометрического определения восстановителей; окислителей; веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Напишите уравнения соответствующих реакций.
51. Навеска 0,07235 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обработана KI в присутствии серной кислоты. Полученная смесь оттитрована 28,25 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора тиосульфата.
52. Крахмал внесен в раствор, полученный из смеси 32,00 мл 0,02000 моль-экв/л-ного раствора I_2 и 28,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T = 0,004520$ г/мл. Окрасится ли раствор в синий цвет?
53. Из навески 2,820 г образца Na_2SO_3 приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл этого раствора прилито 45,00 мл 0,1000 моль-экв/л-ного раствора I_2 . Полученная смесь оттитрована 30,00 мл 0,1000 моль-экв/л-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Каково процентное содержание Na_2SO_3 в образце?
54. К 20,00 мл раствора BaCl_2 прилито 10,00 мл 0,06617 моль-экв/л-ного раствора K_2CrO_4 . Осадок отфильтрован и промыт. Фильтрат и промывные воды подкислены раствором H_2SO_4 , добавлен избыток KI . Полученный раствор оттитрован 10,15 мл 0,05322 моль-экв/л-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов бария содержится в анализируемом образце?
55. К 25,00 мл пробы раствора формальдегида добавлен раствор щелочи и 30,00 мл 0,1100 моль-экв/л-ного раствора I_2 . Через 10 мин полученный раствор подкислен и оттитрован 40,00 мл 0,04500 моль-экв/л-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов формальдегида содержится в пробе?
56. Сколько процентов монохлорида ртути содержится в образце, если к его навеске 0,2515 г добавлено 17,53 мл 0,09875 моль-экв/л-ного раствора I_2 и на титрование избытка последнего израсходовано 9,53 мл 0,1038 моль-экв/л-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? Рассчитайте

константу равновесия протекающей окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

57. В чем сущность хроматометрического метода? В каких случаях использование хроматометрического метода имеет преимущества перед перманганатометрическим методом?
58. В чем сущность броматометрического метода? Какие вещества определяют броматометрическим методом? Дайте краткую характеристику методов периметрии, титанометрии, ванадатометрии. Каковы их достоинства и недостатки?
59. Навеска 0,1518 г сплава, содержащего железо, растворена в HCl. На титрование полученного раствора израсходовано 15,35 мл 0,1235 моль-экв/л-ного раствора $K_2Cr_2O_7$. Каково процентное содержание железа в сплаве?
60. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в навеске 0,1125 г, на титрование которой израсходовано 20,53 мл 0,09516 моль-экв/л-ного раствора $KBrO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

- Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 2: Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 494 с.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии: учебник для химико-технологических вузов. 3-е изд. перераб. и доп.: в 2 кн. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 456 с.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. Изд. 2-е / пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: в 2 кн. / пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. – М.: Химия, 1978. – 816 с.
- Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / пер. с англ. Б. Я. Спивакова и Г. И. Рамендика. – М.: Химия, 1977. – 559 с.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: в 2 т. / пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. Т. 1 – 479 с.; Т. 2 – 438 с.

МЕТОДЫ КОМПЛЕКСОНО- МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В титриметрии неорганических и органических веществ наряду с реакциями кислотно-основного взаимодействия, окисления–восстановления, осаждения и другими видами взаимодействия большое практическое применение находят процессы комплексообразования. Однако далеко не все реакции, приводящие к образованию комплексов, устойчивых к сольволитической диссоциации, пригодны для использования в титриметрии. Специфика этих реакций позволяет выделить их в особый раздел аналитической химии, наиболее важный для определения неорганических ионов. Поэтому овладение областями практического применения и уяснение аналитических возможностей титриметрических методов, основанных на использовании реакций комплексообразования, становится возможным лишь после достаточно подробного рассмотрения необходимых теоретических и прикладных вопросов.

15.1. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Химические реакции, используемые в методах титриметрического анализа, в том числе в методах, основанных на комплексообразовании, должны удовлетворять определенным требованиям (см. гл. 12):

- 1) реакция должна быть стехиометричной;
- 2) реакция должна сопровождаться существенным уменьшением энергии Гиббса ΔG и, следовательно, характеризоваться достаточно большой величиной константы равновесия;
- 3) реакция должна протекать достаточно быстро (кроме того, должен быть предусмотрен удобный способ определения точки эквивалентности).

Ориентируясь на применение реакций комплексообразования для титриметрического определения ионов металлов, в принципе, казалось бы, можно использовать для титрования растворов любого комплексо-

образующего реагента, как неорганического, так и органического. Рассмотрим соответствие реакций комплексообразования ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами перечисленным выше требованиям.

Датский химик Я. Бьеррум сформулировал гипотезу, что реакции комплексообразования протекают ступенчато. Позднее эта гипотеза была подтверждена многочисленными экспериментальными фактами. Поэтому в общем случае в растворе всегда присутствует равновесная смесь нескольких комплексных форм. Это приводит к тому, что конец реакции комплексообразования будет нечетким и для образования комплекса с небольшим числом лигандов потребуется значительный избыток лиганда, как это, например, видно из приведенной на рис. 15.1 диаграммы последовательного образования аммиакатов меди. Для образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ необходимо создать очень большую концентрацию аммиака в растворе, однако в этом случае выход указанного комплекса не будет 100%-м, как того требуют принципы титриметрии. Следовательно, данная реакция не может быть использована в титриметрии, так как она протекает не количественно.

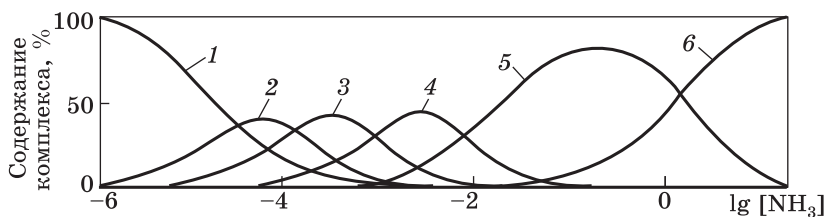
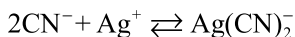


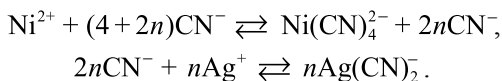
Рис. 15.1. Комплексообразование ионов меди с аммиаком: 1 – Cu^{2+} ; 2 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; 3 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; 4 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; 5 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$; 6 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

Такая особенность характерна для реакций комплексообразования ионов металлов с подавляющим числом неорганических лигандов. В зависимости от ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов области существования отдельных комплексных форм будут, конечно, несколько изменяться, но общая картина останется неизменной – такие реакции нельзя использовать в титриметрии. Нередко устойчивые комплексы ионов металлов с неорганическими лигандами образуются слишком медленно, как, например комплексы хрома(III), кобальта(III), платиновых металлов, что также неприемлемо для титриметрии. Поэтому определенное аналитическое значение для титриметрии имеет практически лишь одна реакция рассматриваемого

типа – это комплексообразование Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} с ионами CN^- . Ее широко использовали для определения цианидов (метод Либиха):



и для определения указанных ионов металлов обратным титрованием остатка цианидов растворами солей серебра, например



Высокая устойчивость цианидных комплексов этих металлов связана с особенностями электронного строения их ионов и со способностью цианид-ионов к образованию π -дативной связи.

Другие реакции комплексообразования ионов металлов с неорганическими монодентатными лигандами (например, Zr^{IV} с F^- , Hg^{2+} с Cl^-) практически не применяют.

Эта неблагоприятная ситуация может быть преодолена, если молекулы лиганда «сконструировать» таким образом, чтобы она наилучшим образом вписывалась в координационную сферу иона металла, насыщая ее сразу – за один прием. Такими свойствами обладают полидентатные органические реагенты, включающие в состав молекулы не один, а несколько донорных атомов, образующих своеобразный координационный узел. Именно высокая координационная емкость органического лиганда (т. е. его *дентатность*) обеспечивает, как правило, соответствие реакции комплексообразования его с ионами металлов упомянутым выше требованиям титриметрии.

Органический синтез представляет широкие возможности в «конструировании» различных полидентатных реагентов рассмотренного типа, однако в аналитической практике особое место занимают только некоторые из них. В первую очередь это различные аминополикарбоновые кислоты, молекулы которых содержат донорные атомы азота $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$ и карбоксильные группы —COOH . Впервые эти соединения были предложены для титрования ионов металлов швейцарским химиком Г. Шварценбахом в 1945 г. под общим названием *комплексоны*.

Комплексонометрическим титрованием (комплексонометрией) называют титриметрический метод количественного анализа, основанный на аналитическом использовании реакций комплексообразования ионов металлов с полидентатными хелатообразующими органическими аналитическими реагентами – комплексонами.

15.2. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Для практического применения реакций комплексообразования ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее соединениями (комплексонами) очень важны кинетика и механизм соответствующих процессов, составляющие весьма сложную область химии растворов. Поскольку далеко не все проблемы теории комплексообразования решены, ниже будут рассмотрены лишь наиболее общие качественные теоретические положения.

В общем случае четкой и однозначной взаимосвязи между термодинамической устойчивостью комплексов, характеризуемой константа-ми устойчивости, и кинетикой комплексообразования не установлено.

Известно, что в водных растворах ионы металлов находятся в виде акваионов (аквакомплексов) типа $M(H_2O)_N^{n+}$, где N – координационное число иона металла; n – его заряд. Обычно число координированных ионом металла молекул воды равно его координационному числу, причем по своему происхождению связь металл—атом кислорода в молекуле воды является донорно-акцепторной. Учитывая рассмотренное, простейшую реакцию комплексообразования, приближенную к реальной ситуации в растворе, можно представить как процесс обмена молекул воды, находящихся в координационной сфере иона металла, на лиганд, например L , т. е. как процесс лигандного обмена:



где m – дентатность лиганда (заряды ионов для простоты опущены).

Важнейшими особенностями этого процесса являются реакционная способность аквакомплекса иона металла, характеризующаяся обычно его лабильностью, и сам механизм лигандного обмена. Лабильность или противоположное ей свойство – кинетическая инертность комплекса – в общем случае зависят от природы центрального атома металла, лиганда и условий проведения реакции. Условно принято комплексы, способные к быстрому (при нормальных условиях обычно менее 1 мин) обмену лигандов, называть *лабильными*, а характеризующиеся малой скоростью этого процесса – *инертными*. Например, аквакомплексы $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и $Al(H_2O)_6^{3+}$ инертны, в то время как $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $Ca(H_2O)_6^{2+}$ и многие другие лабильны.

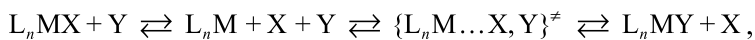
Лабильность комплекса можно связать со структурой электронной оболочки иона металла. Многочисленные примеры реакций комплексообразования переходных металлов с различными лигандами показыва-

ли, что наличие у иона металла вакантных d -орбиталей способствует лабильности, а их отсутствие – инертности комплекса. В случае так называемых *низкоспиновых комплексов*, когда энергия расщепления d -орбиталей относительно велика и в комплексе реализуется спин-спаренная структура, скорость реакций лигандного обмена зависит от энергии стабилизации комплекса полем лиганда. Поэтому рост устойчивости таких комплексов способствует уменьшению их лабильности. Так, октаэдрические комплексы, в которых центральные атомы металла имеют электронную конфигурацию d^0 , d^1 и d^2 , более лабильны, чем комплексы с центральными атомами с конфигурацией d^3 , d^6 и d^8 . Образование высокоспиновых комплексов, отличающихся меньшей энергией стабилизации вследствие заполнения соответствующих орбиталей электронами с неспаренными спинами, как правило, протекает очень быстро, практически мгновенно.

Лабильность какого-либо комплекса в количественном отношении определяется константой скорости процесса лигандного обмена псевдопервого порядка. Она равна вероятности перехода лиганда из координационной сферы металла в объем раствора за единицу времени. В случае реакций комплексообразования аквакомплексов металлов количественной мерой лабильности могут быть константы скорости процесса обмена молекул воды в координационной сфере иона металла с молекулой воды в объеме раствора. Например, для аквакомплексов щелочноземельных металлов она составляет $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$, для галлия – $\sim 10^3 \text{ с}^{-1}$, для алюминия – $\sim 10^0 \text{ с}^{-1}$, а для типично инертного гексааквахрома – $\sim 10^{-9} \text{ с}^{-1}$.

Процессы замещения лигандов в комплексах могут осуществляться двумя способами, в соответствии с которыми механизм реакций обмена относят к диссоциативному или ассоциативному типу.

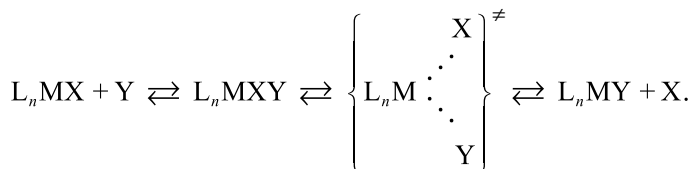
В *диссоциативном* процессе сначала отсоединяется обмениваемый (уходящий) лиганд от комплекса, образуется промежуточный комплекс (переходное состояние), из последнего образуется комплекс со вступающим лигандом. Диссоциативный механизм лигандного обмена может быть условно отображен следующей схемой:



где X – обмениваемый лиганд; Y – вступающий лиганд; \ddagger – символ переходного состояния.

При протекании процесса обмена лигандов по *ассоциативному* типу сначала образуется промежуточный комплекс со вступающим лигандом, отличающийся более высоким координационным числом центрального атома комплекса. Далее от этого неустойчивого проме-

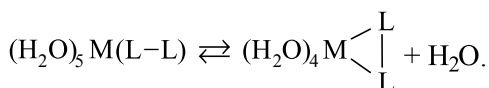
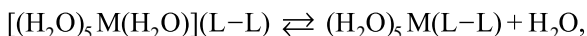
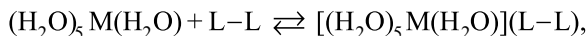
жуточного комплекса отсоединяется обмениваемый лиганд. Процесс можно изобразить следующей условной схемой:



Образование промежуточного комплекса обычно протекает наиболее медленно и является, таким образом, скоростьопределяющей стадией всего процесса.

При выполнении реакций комплексообразования в растворах возможно и сосуществование обоих механизмов, однако обычно один из них преобладает. Например, если в рассмотренных схемах процессов комплексообразования реагирующие частицы являются ионами, то возможным переходным состоянием будет ионная пара типа $\{L_nMX^+, Y^-\}$ и, следовательно, возможно протекание процессов по обоим механизмам одновременно.

Результаты исследования комплексообразования ионов металлов с бидентатными лигандами, например в системах Ni^{2+} (Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) – 1,10-фенантролин (или 2,2'-дипиридил), подтвердили ассоциативный механизм процесса, передаваемый следующей схемой (заряды опущены):



Первой стадией этого процесса является образование так называемого *внешнесферного комплекса* (структура с квадратными скобками на схеме), при образовании которого лиганд присоединяется по внешней сфере координационно-насыщенного акваиона металла. Следующий этап, состоящий в замещении внутрисферной молекулы воды на монодентатно присоединяющийся лиганд, является наиболее медленным и представляет собой скоростьопределяющую стадию. Далее следует присоединение вступающего бидентатного лиганда вторым донорным атомом с образованием хелата.

При взаимодействии гексааквакомплексов ионов металлов с другими полидентатными лигандами, к которым относится ЭДТА и аналоги, также наиболее вероятен ассоциативный механизм процесса, когда скоростьопределяющей стадией является обмен молекул воды в акваионе металла. Реализация диссоциативного процесса будет воз-

можно лишь тогда, когда центральный атом металла недоступен для присоединяющегося лиганда вследствие стерических препятствий или ввиду проявления сил электростатического отталкивания, т. е. для крупных лигандов или малых ионов металла. При этом и здесь заполнение *d*-орбиталей существенно влияет на реакционную способность аквакомплексов металлов: большая стабилизация основного состояния полем лиганда приводит к их меньшей лабильности.

Совокупность рассмотренных представлений учитывают при разработке конкретных методик комплексонометрического определения металлов. В реальных системах механизм процессов комплексообразования может существенно усложняться за счет присутствия в растворах полиядерных форм металлов, гидролиза ионов металла, протонирования лигандов, образования полимерных и смешанных форм, а также различных внешнесферных комплексов. Слабую изученность совокупности этих сложных процессов на практике преодолевают тщательным подбором условий осуществления реакций при отработке соответствующих методик.

Рассмотренные процессы существенны не только для объяснения реакции комплексообразования акваионов металлов с ЭДТА в процессе титрования, но также и при исследовании процессов изменения окраски титруемого раствора в точке эквивалентности. В последнем случае определенное значение приобретает кинетика происходящего вблизи точки эквивалентности процесса разрушения комплекса ионов титруемого металла с индикатором вследствие образования их более прочного комплекса с ЭДТА.

15.3. КОМПЛЕКСОНЫ КЛАССА АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Комплексонами называют полидентатные хелатообразующие органические аналитические реагенты, отличающиеся наличием в их молекулах основных и кислотных групп и способные к образованию прочных растворимых в воде комплексов (хелатов) с ионами различных металлов (см. разд. 2.3). Основной группой обычно является третичная аминогруппа, в которой атом азота имеет неподеленную электронную пару; кислотной группой могут быть ацетатная $\text{—CH}_2\text{COOH}$, карбоксильная —COOH , реже фосфорная $\text{—PO}_3\text{H}_2$, арсоновая $\text{—AsO}_3\text{H}_2$ или сульфогруппа $\text{—SO}_3\text{H}$.

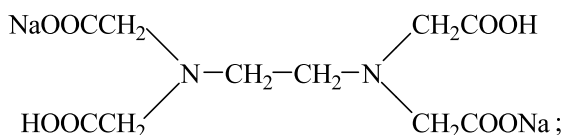
Синтезировано большое число различных комплексонов, однако наибольшее значение для аналитической химии вообще и титриметрического анализа в частности имеют аминополикарбонové кислоты с иминодиацетатными группировками $\text{—N(CH}_2\text{COOH)}_2$.

В аналитической химии наиболее часто приходится иметь дело со следующими комплексонами рассматриваемого класса:

комплексон I, нитрилотриуксусная кислота (НТА) H_3Y , $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$;

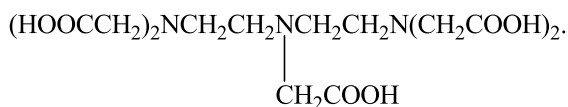
комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) H_4Y , $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$;

комплексон III, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$,



комплексон IV, *транс*-1,2-диаминциклогексантирауксусная кислота (ДЦТА), образующая более прочные, чем ЭДТА, комплексы с ионами большинства металлов: $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$;

диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДЭТПА),



НТА, ДЦТА и ДЭТПА используют для решения специфических задач. Из этих комплексонов наиболее прочные комплексы с ионами металлов обычно образует ДЦТА.

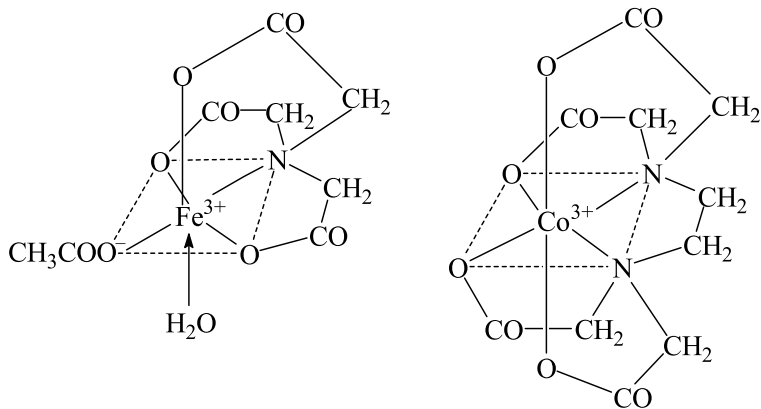
В практике неорганического анализа ведущая роль принадлежит ЭДТА, применяемой более чем в 95% всех случаев комплексонометрического титрования. Комплексоны с другими кислотными группами в титриметрии практически не используют. Область их применения – реакции маскирования, разделение смесей близких по свойствам элементов, например редкоземельных. Естественно, что основные теоретические положения равновесия комплексообразования ионов металлов с комплексонами однозначны. Поэтому, ориентируясь на аналитическую практику, все теоретические моменты и основные практические аспекты могут быть рассмотрены на примере имеющего большое практическое значение ЭДТА. ЭДТА производят во многих странах мира, выпуская его под различными названиями: хелатон, хелаплекс III, триплекс, версен, секвестрен и т. д.

ЭДТА – белое мелкокристаллическое вещество, растворимое в воде, растворах щелочей и сильных кислот. Химико-аналитические свойства ЭДТА идентичны свойствам ее кислотной формы ЭДТУ, от которой

ЭДТА отличается лучшей растворимостью в воде, составляющая при 22 °С для ЭДТА 10,8 г на 100 мл воды, тогда как для ЭДТУ только 0,2 г на 100 мл воды. Большая растворимость ЭДТА в воде удобнее для практики.

В химической литературе чрезвычайно распространено сокращение ЭДТА, применяемое также и к самой этилендиаминтетрауксусной кислоте, так как ЭДТА практически является просто удобным для работы препаратом ЭДТУ. Эта традиция будет выдержана и в данном учебнике, причем там, где необходимо подчеркнуть кислотные свойства ЭДТА, будет использоваться термин «кислотная форма ЭДТА».

Отличительной особенностью комплексонов является способность к образованию циклических комплексных соединений (*хелатов*) с ионами различных металлов. Молекула комплексона представляет собой органический аналитический реагент (ОргАР) с иминодиацетатной —N(CH₂COOH)₂ функционально-аналитической группировкой (ФАГ), реагирующей с ионами многих элементов, поэтому комплексоны образуют хелаты с ионами большого числа элементов. При образовании хелатов аминокполикарбоновых кислот ион металла координируется за счет неподеленных электронных пар донорных атомов азота и за счет кислотных ацетатных групп. Это взаимодействие протекает таким образом, что молекула комплексона присоединяется к иону металла посредством нескольких связей так, чтобы наилучшим образом удовлетворить координационные и геометрические требования иона металла. При этом молекула комплексона стремится «насытить» координационную сферу иона металла, что видно на примере хелатов НТА с ионами Fe³⁺ и ЭДТА с ионами Co³⁺. Из приведенных примеров видно, что НТА способна предоставить иону Fe³⁺ четыре связи и поэтому является здесь тетрадентатным лигандом. ЭДТА, способная предоставить иону Co³⁺ шесть связей, выступает в роли гексадентатного лиганда:



Структура комплексонов, как, например, рассмотренного комплексоновата Co^{3+} , свойственна этим соединениям в кристаллическом состоянии. В водных растворах, строго говоря, ионы металлов образуют смешанно-лигандные комплексы, когда их внутренняя координационная сфера насыщена не только за счет донорных атомов комплексонов, но и за счет координированных молекул воды и, возможно, анионов, присутствующих в растворе, что условно и передает формула комплекса Fe^{3+} с НТА.

Хелаты ионов металлов *s*- и *p*-элементов бесцветны. Ионы переходных металлов с неполностью заполненным *d*-уровнем, как известно, обладают хромофорными свойствами и поэтому образуют окрашенные соединения с ЭДТА (табл. 15.1).

Возникновение окраски связывают с осуществлением $d \rightarrow d^*$ -переходов вследствие расщепления термов основного электронного состояния ионов этих металлов в поле лиганда. Так как эти переходы, строго говоря, являются запрещенными, вероятность их мала и, следовательно, интенсивность окраски невелика.

Собственную окраску комплексонов *d*-элементов с незаполненной *d*-оболочкой в титриметрическом анализе не используют, однако при выполнении индикаторного титрования ионов этих элементов происходит наложение окраски комплексоновата на окраску комплекса ионов титруемого металла с индикатором и свободного индикатора. При выполнении титрования на это обстоятельство следует обращать внимание.

Аналитические реакции комплексонов осуществляются в водных растворах, поэтому при оценке их химико-аналитических свойств нужно учитывать такие важнейшие факторы, как состояние ионов металлов и комплексонов в растворах. Для этого необходимо рассмотреть свойства ЭДТА.

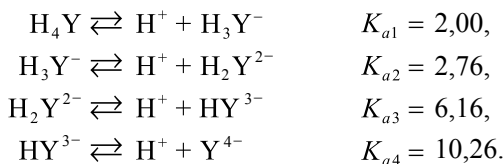
Таблица 15.1. Окраска комплексонов ионов переходных металлов

Комплексоноват	Число электронов на <i>d</i> -уровне иона металла	Окраска	Комплексоноват	Число электронов на <i>d</i> -уровне иона металла	Окраска
CrY^-	3	красная	CuY^{2-}	9	синяя
FeY^-	4	желтая	ZnY^{2-}	10	бесцветный
CoY^{2-}	7	розовая	CdY^{2-}	— " —	— " —
NiY^{2-}	8	голубая	HgY^{2-}	— " —	— " —

15.3.1. Протолитические свойства ЭДТА

Две иминодиацетатные группировки, входящие в состав молекулы ЭДТА, придают ей свойства слабого электролита. По этой причине ионное состояние ЭДТА в растворе и, следовательно, его способность к комплексообразованию с ионами металлов при прочих равных условиях зависят от pH раствора.

ЭДТА – четырехосновная кислота. В ее водном растворе имеются следующие протолитические равновесия:



Таким образом, ионные равновесия в растворе ЭДТА и области существования различных ионных форм сильно зависят от pH раствора, как это видно из диаграммы, приведенной на рис. 15.2. На это обстоятельство всегда следует обращать внимание при работе с ЭДТА. Кроме того, практически при любых значениях pH в растворе имеется смесь различных ионных форм ЭДТА, однако с преобладанием одной из них. Например, при pH = 4,0–5,0 в растворе преобладает двухзарядный анион H_2Y^{2-} , при pH = 8,0–9,0 – трехзарядный HY^{3-} , а четырехзарядный анион ЭДТА Y^{4-} в ощутимых количествах имеется только в сильнощелочном растворе при pH > 11,0 (см. рис. 15.2).

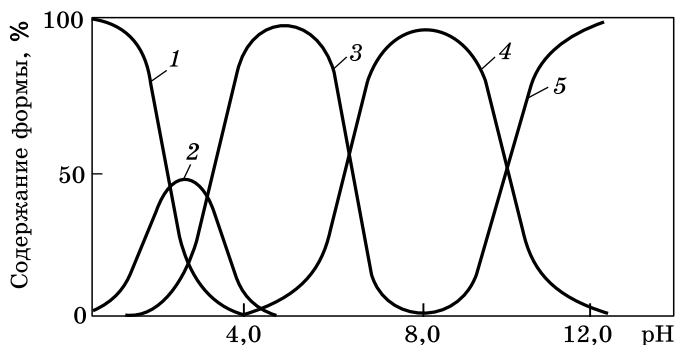
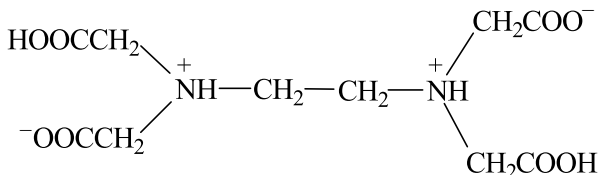


Рис. 15.2. Ионные равновесия в растворе ЭДТА: 1 – H_4Y ; 2 – H_3Y^- ; 3 – H_2Y^{2-} ; 4 – HY^{3-} ; 5 – Y^{4-}

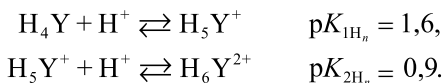
Одновременное присутствие в молекуле кислотной формы ЭДТА групп с основной и кислотной функциями обуславливает некоторые особенности поведения ЭДТА в растворе. Так, электронейтральные

молекулы кислотной формы ЭДТА имеют в растворе биполярную бетаиновую структуру, одновременно содержащую положительно заряженные группы четвертичного аммониевого основания и отрицательно заряженные карбоксильные группы:

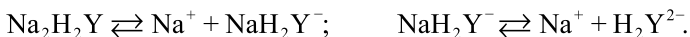


Поэтому, строго говоря, значения pK_{a1} и pK_{a2} соответствуют отщеплению протонов от карбоксильных групп, а pK_{a3} и pK_{a4} – процессам поочередного отщепления протонов от протонированных третичных аминогрупп.

Протоноакцепторные свойства этих же аминогрупп делают возможным образование в сильнокислых средах* катионных кислот H_5Y^+ и H_6Y^{2+} :



Для двунаатриевой соли ЭДТА $pK_1 = pK_2 = 2,00$ соответствует равновесиям ее ионизации в растворе:



15.3.2. Хелатообразование ЭДТА с ионами металлов

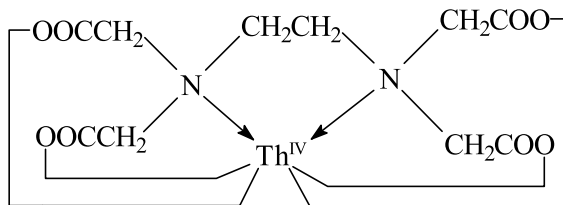
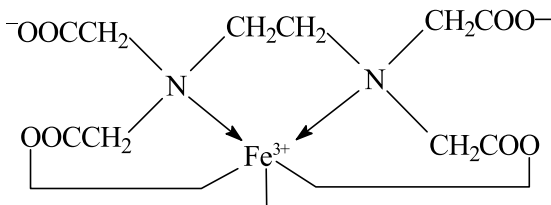
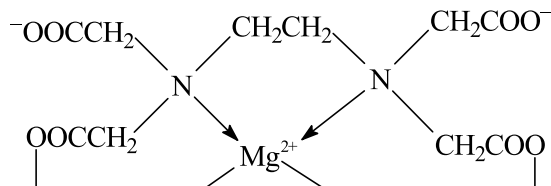
Как известно, *хелатами* называют циклические комплексные соединения ионов металлов с лигандами, способными присоединяться к этому иону двумя и более связями. Так как при хелатообразовании лиганд должен предоставить иону металла определенное число связей, этот лиганд должен обладать определенной координационной емкостью. Координационную емкость лиганда называют *дентатностью*. Следовательно, хелаты образуют полидентатные лиганды.

Выше отмечалось, что молекула ЭДТА, содержащая две амино- и четыре карбоксильные группы, способна образовывать с ионом металла-комплексообразователя максимум шесть связей. Таким образом, ЭДТА – гексадентатный лиганд. Координационное число большинства ионов металлов равно шести, поэтому ЭДТА удовлетворяет координационным требованиям. Обычно образующиеся хелаты имеют про-

* Например, при концентрации хлороводородной кислоты больше 2 моль/л.

пространственную октаэдрическую структуру, как это показано выше на примере соединения Co^{3+} .

Хелаты ЭДТА с ионами металлов часто называют комплексонами. Пространственная структура образующихся комплексонатов не всегда строго доказана, поэтому на практике для удобства и простоты используют условные плоскостные графические формулы комплексонатов, имеющие, например, в случае магния, железа(III) и тория следующий вид:



(стрелками обозначают координационные связи, сплошными линиями – валентные).

Электронные пары, осуществляющие координационную и валентные связи, различаются по своему происхождению. Так, электронная пара, ответственная за координационную связь, является парой *p*-электронов атома азота. Электронные же пары валентных связей образуются за счет спаривания неспаренных электронов атомов кислорода карбоксильных групп и электронов, находящихся на соответствующих орбиталях атома металла.

Очень важной особенностью образующихся комплексонатов является их состав. Из изложенного выше следует, что вне зависимости от типа металла-комплексобразователя дентатность ЭДТА всегда обеспечивает образование комплекса состава 1:1. Этот факт имеет исключитель-

но важное значение для комплексонометрического титрования. Всегда один моль ЭДТА взаимодействует с одним молем ионов металла-комплексобразователя, а значит молярная масса эквивалента полидентатного ЭДТА в реакциях хелатообразования должна быть численно равна молярной массе ЭДТА, реагирующей с одним молем эквивалента ионов металла. Другими словами, в рассматриваемых реакциях комплексообразования под *эквивалентом* ЭДТА следует понимать его такую условную частицу, которая в этих процессах химически эквивалентна одному иону металла. В соответствии с этим молярная масса эквивалента ЭДТА (Y) составляет $M[f_{\text{эКВ}}(Y)Y] = M(1/\nu_Y Y)$, молярная масса эквивалента иона металла составляет $M[f_{\text{эКВ}}(M)M] = M(1/\nu_M M)$; значения факторов эквивалентности – $f_{\text{эКВ}}(Y) = 1/\nu_Y = 1/1$ и $f_{\text{эКВ}}(M) = 1/\nu_M = 1/1$.

Далее будет показано, что при взаимодействии ЭДТА с ионами металлов возможно образование комплексонов и других составов, поэтому соответствующие аналитические определения всегда проводят при специально подобранных условиях, когда комплексоны, отличающихся от составов 1:1, не образуются.

Из приведенных выше графических формул комплексонов видно, что в каждом из них на один атом металла приходится несколько хелатных циклов. Хелаты металлов имеют большую термодинамическую устойчивость по сравнению с комплексами этих же ионов металлов с монодентатными лигандами с такими же донорными атомами. Количественно этот факт характеризуют разностью между значениями логарифмов констант устойчивости $\lg \beta$ хелата металла M с полидентатным лигандом Y ($\lg \beta(MY)$) и комплекса иона металла M с монодентатным лигандом L ($\lg \beta(ML_m)$) и называют *хелатным эффектом*. Хелатный эффект $\equiv (\lg \beta(MY)) - (\lg \beta(ML_m))$. Хелатный эффект проявляется также и при сравнении устойчивости хелатов металлов и с полидентатными лигандами. В этом случае лиганд с большей дентатностью образует более устойчивый комплекс, естественно, если сравнивают лиганды с одготипными донорами.

Хелатный эффект приводит к повышению устойчивости комплексов ионов металлов, образующих как стабильные, так и малопрочные комплексы. Например, ионы щелочноземельных металлов образуют с монодентатными аммиаком и ацетат-ионами чрезвычайно неустойчивые комплексы. Однако если эти лиганды «объединить» в единую молекулу хелатообразующего реагента (например, ЭДТА), то образуются устойчивые комплексоны. Причем хелаты этих металлов стабилизируются почти в той же степени, что и комплексы других металлов (меди, никеля, цинка и др.). Следовательно, объяснение природы хелатного эффекта нужно искать в наиболее общих закономерностях реакций комплексообразования.

Современная теория объясняет хелатный эффект прежде всего возрастанием энтропии системы *ион металла — полидентатный лиганд* при комплексообразовании. Строго говоря, в реакцию комплексообразования ионы металлов вступают в гидратированном состоянии. Реакция комплексообразования в сущности является процессом вытеснения координированных молекул воды лигандом. Однако для полидентатного Y^{4-} и монодентатного L^- лигандов этот процесс протекает по-разному:



В первом случае число частиц в системе будет больше, чем во втором, так как всегда $m \geq 1$.

Это приведет к большему изменению энтропии в реакции с полидентатным лигандом и за счет увеличения энтропийного вклада в энергию Гиббса реакции

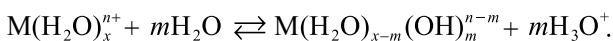
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

к возрастанию устойчивости хелата. Если ион металла образует особенно прочную координационную связь*, то наряду с энтропийным фактором в хелатный эффект вносит вклад и энтальпийный фактор.

15.3.3. Равновесия реакций комплексообразования

Важнейшими факторами, определяющими условия осуществления реакций комплексообразования ЭДТА с ионами металлов, являются ионное состояние ЭДТА, рассмотренное в разд. 15.3.1, и состояние ионов металлов в растворе.

В зависимости от природы ионов металла влияние рН на их ионное состояние различно. В случае металлов, ионы которых являются поляризаторами средней и, особенно, большой силы, гидратированные их ионы, как известно, проявляют свойства брёнстедовских кислот и вследствие этого подвергаются в водном растворе гидролизу:



Равновесие этого процесса сильно зависит от рН раствора, что на примере ионов цинка иллюстрирует рис. 15.3. Из него видно, что при различных значениях рН в растворе находится смесь различных ионных форм металла. В реакцию с ЭДТА вступают, как правило, негидролизированные ионы металлов, поэтому рН раствора, в котором про-

* Например, ионы переходных металлов.

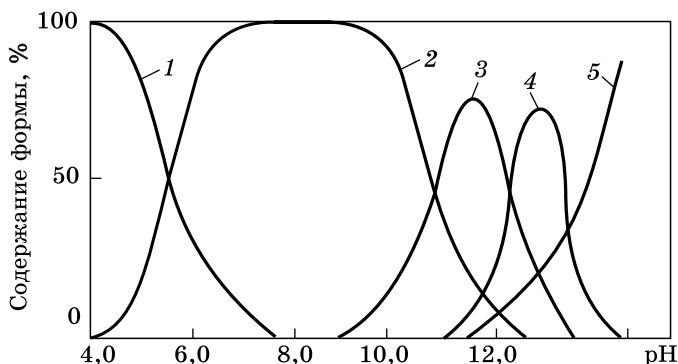
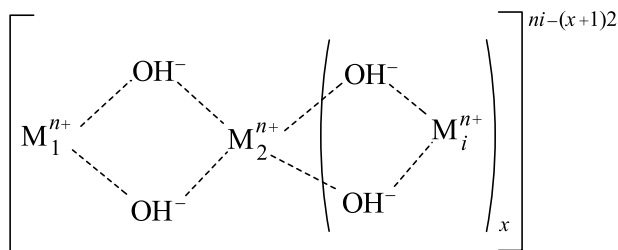


Рис. 15.3. Влияние pH на состояние ионов цинка в растворе: 1 — $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 2 — $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$; 3 — $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 4 — $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$; 5 — $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

ходит реакция комплексообразования, должен быть таким, чтобы ион металла находился в негидролизованном состоянии. При гидролизе ситуация нередко ухудшается еще и тем, что из гидролизованных ионов металлов могут образовываться чрезвычайно малоактивные, или, как принято их называть, кинетически инертные полиядерные гидроксо-комплексы* типа



где i — число ионов металлов, или «ядер».

Поэтому pH раствора всегда необходимо строго контролировать.

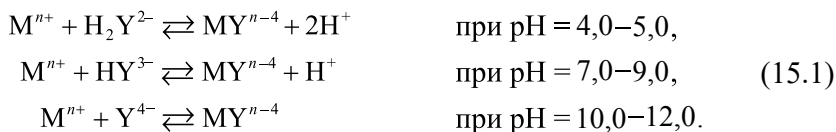
Как известно, склонность ионов элементов к гидролизу усиливается при переходе от практически негидролизующихся ионов щелочных и щелочноземельных металлов к ионам металлов I и II, побочных VII, VIII, III, IV, V групп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Отметим, что ионное состояние щелочных и щелочноземельных металлов, следовательно, не зависит от pH раствора.

* Образование полиядерных гидроксокомплексов характерно для Al^{3+} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Be^{2+} и других элементов.

Существует простое правило, позволяющее выбрать ориентировочное значение pH раствора, необходимое для осуществления реакции комплексообразования ионов металлов с комплексонами. Основано оно на положениях так называемой гипотезы аналогий о сходстве реакций гидролиза ионов металлов и их реакции с органическими реагентами.

Чем легче ион металла гидролизуется, тем в более кислой среде протекает реакция его хелатообразования с ЭДТА. Например, ион Fe^{3+} , гидролизующийся уже при $\text{pH} = 2,0$, начинает взаимодействовать с ЭДТА в сильнокислой среде. Ион Ni^{2+} гидролизуется слабее и вступает в реакцию с ЭДТА уже в нейтральном растворе, а практически негидролизующийся ион Ca^{2+} взаимодействует с ЭДТА в щелочной среде. Так как иминодиацетатная ФАГ ЭДТА обуславливает взаимодействие его с ионами большого числа элементов, рассмотренные закономерности используют для управления избирательностью аналитических реакций ЭДТА (см. разд. 15.6).

Наибольшее значение для комплексонометрического титрования имеют реакции ЭДТА с ионами металлов в слабокислой и щелочной средах. Учитывая ионное состояние ЭДТА в этих средах (см. рис. 15.2), равновесие реакций комплексообразования можно представить следующими уравнениями:



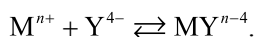
Из приведенных данных видно, что в соответствии с рассмотренными выше причинами (см. разд. 15.3.2) независимо от pH раствора и заряда иона металла образуются комплексоны состава 1:1, когда 1 моль ЭДТА взаимодействует с 1 моль ионов металла.

В общем случае при неправильно выбранных условиях титриметрического определения ЭДТА будет образовывать не только нормальные комплексоны MY^{n-4} , но и протонированные комплексы MH_{n-4}Y , гидроксокомплексы $\text{MY}(\text{OH})^{n-5}$ или другие смешанные комплексы MYX (X – посторонний лиганд) и даже двухъядерные комплексы $\text{M}_2\text{Y}^{2n-4}$. Напомним, что эти побочные процессы крайне нежелательны, а иногда и просто недопустимы.

Однако даже и в тех случаях, когда стехиометрия реакции изменяется при изменении pH, как, например, при взаимодействии ЭДТА с Fe^{3+} , когда при $\text{pH} = 1,5-4,0$ образуется нормальный комплексонат FeY^- ($\lg \beta = 25,1$), при $\text{pH} = 5,0-6,0$ – гидроксокомплексонат $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$

($\lg \beta = 7,5$), при $\text{pH} = 6,0\text{--}9,0$ – аналогичный комплекс с двумя ионами гидроксила $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Y}^{3-}$ ($\lg \beta = 9,4$), титрование возможно. Образование двух последних комплексов нежелательно, так как они существенно отличаются от нормального комплексоптата по устойчивости. Это препятствует удовлетворительному протеканию аналитической реакции комплексообразования.

С целью сравнения устойчивости хелатов различных металлов рассматривают равновесия гипотетической реакции комплексообразования ионов этих металлов с полностью депротонированным четырехзарядным анионом ЭДТА Y^{4-} :



Чем больше константа равновесия этой реакции:

$$\beta(\text{MY}) = [\text{MY}^{n-4}] / ([\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]), \quad (15.2)$$

тем устойчивее образующийся хелат.

Таблица 15.2. Константы устойчивости некоторых комплексоптов (20 °С; ионная сила раствора $I = 0,1$ моль/л)

Комплексопнат	$\lg \beta(\text{MY})$	Комплексопнат	$\lg \beta(\text{MY})$
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	1,70	CdY^{2-}	16,46
BaY^{2-}	7,76	ZnY^{2-}	16,50
SrY^{2-}	8,63	PbY^{2-}	18,04
MgY^{2-}	8,69	NiY^{2-}	18,62
CaY^{2-}	10,70	CuY^{2-}	18,80
MnY^{2-}	14,04	HgY^{2-}	21,80
FeY^{2-}	14,33	BiY^-	22,80
LaY^-	15,50	ThY	23,20
AlY^-	16,10	FeY^-	25,16
CoY^{2-}	16,31	ZrY	29,50

Значения $\lg \beta$ комплексоптов некоторых металлов приведены в табл. 15.2. Из приведенных данных видно, что устойчивые комплексопты образуют ионы всех металлов, исключая щелочные. Отсюда следуют важные для аналитической химии выводы.

1. Комплексометрическое титрование в принципе может быть применено для определения различных металлов.

2. ЭДТА не является избирательным реагентом, поэтому при анализе смесей ионов металлов следует уделять внимание проблемам обеспечения избирательности определений.

В процессе титрования в точке эквивалентности должно наблюдаться резкое скачкообразное уменьшение концентрации ионов титруемого металла, что можно использовать для установления момента эквивалентности различными методами. Равновесие реакций комплексообразования зависит от pH раствора, поэтому для обеспечения полноты протекания аналитической реакции необходимо поддерживать постоянное и определенное значение pH раствора.

15.3.4. Условные константы устойчивости

В виде депротонированных четырехзарядных анионов Y^{4-} ЭДТА присутствует только в сильнощелочных растворах с $pH > 10,0-12,0$ (см. рис. 15.2). Следовательно, в растворах с меньшим значением pH в виде Y^{4-} будет находиться только часть всего имеющегося в растворе ЭДТА.

Обозначим общую концентрацию всех форм ЭДТА (свободных, не связанных в комплексолат), находящихся в растворе как $[Y^{4-}]^*$. Тогда условие материального баланса можно записать следующим образом:

$$[Y^{4-}]^* = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]. \quad (15.3)$$

Отсюда следует, что эффективная концентрация анионов Y^{4-} будет меньше общей концентрации всех форм ЭДТА $(Y^{4-})^*$. Количественно это учитывают с помощью коэффициента побочной реакции протонирования ЭДТА $\alpha(Y, H)$:

$$\alpha(Y, H) = [Y^{4-}]^* / [Y^{4-}]. \quad (15.4)$$

Коэффициент $\alpha(Y, H)$ можно рассчитать. Равновесную концентрацию каждой формы ЭДТА в уравнении (15.3) можно найти из уравнений (15.1). Используя их, получим следующие выражения:

$$[HY^{3-}] = K_{a4}^{-1} [H^+] [Y^{4-}],$$

$$[H_2Y^{2-}] = K_{a4}^{-1} K_{a3}^{-1} [H^+]^2 [Y^{4-}],$$

$$[H_3Y^{-}] = K_{a4}^{-1} K_{a3}^{-1} K_{a2}^{-1} [H^+]^3 [Y^{4-}],$$

$$[H_4Y] = K_{a4}^{-1} K_{a3}^{-1} K_{a2}^{-1} K_{a1}^{-1} [H^+]^4 [Y^{4-}].$$

Подставив найденные таким способом равновесные концентрации различных форм ЭДТА в уравнение (15.3), получим следующее выражение:

$$[Y^{4-}]^* = [Y^{4-}](1 + K_{a4}^{-1}[H^+] + K_{a4}^{-1}K_{a3}^{-1}[H^+]^2 + K_{a4}^{-1}K_{a3}^{-1}K_{a2}^{-1}[H^+]^3 + K_{a4}^{-1}K_{a3}^{-1}K_{a2}^{-1}K_{a1}^{-1}[H^+]^4),$$

в котором член в круглых скобках и есть коэффициент побочной реакции $\alpha(Y, H)$. С помощью полученной формулы можно легко рассчитать значение $\alpha(Y, H)$ при любом рН, так как значения констант диссоциации ЭДТА известны.

В табл. 15.3 приведены значения $\lg \alpha(Y, H)$ для ЭДТА, рассчитанные по уравнению (15.4) для различных значений рН, и для других хелатообразующих реагентов (нитрилотриуксусная кислота – НТА, *транс*-1,2-диаминциклогексантауксусная кислота – ДЦТА, диэтилентриаминпентауксусная кислота – ДЭТПА). Из этих данных видно, что в щелочных растворах побочная реакция протонирования протекает слабо или даже вообще не протекает (при $pH \approx 12,0$), в то время как в слабокислых и особенно в сильнокислых растворах протонирование ЭДТА протекает очень сильно, что не может не сказаться на равновесии комплексообразования ЭДТА с ионами металлов. В качестве примера рассчитаем одну точку для диаграммы на рис. 15.2.

Таблица 15.3. Значения $\lg \alpha(Y, H)$ для некоторых хелатообразующих реагентов при различных рН раствора

Реагент	рН											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЭДТА	18,0	13,5	10,6	8,4	6,5	4,7	3,3	2,3	1,3	0,45	0,07	0,01
НТА	11,2	8,6	6,9	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,8	0,19	0,02	0,00
ДЦТА	20,4	16,5	13,2	10,6	8,5	6,7	5,7	4,4	3,4	2,4	1,4	0,51
ДЭТПА	22,7	18,3	14,6	11,7	9,6	7,2	5,2	3,3	1,7	0,70	0,14	0,01

Пример 15.1. Рассчитать равновесную концентрацию четырехзарядных анионов ЭДТА $[Y^{4-}]$ в растворе с $pH = 7,0$, если концентрация ЭДТА составляет 0,1 моль/л.

► Из уравнения (15.4) получим

$$[Y^{4-}]^* = \alpha(Y, H)[Y^{4-}].$$

Следовательно,

$$\lg [Y^{4-}]^* = \lg \alpha(Y, H) + \lg [Y^{4-}],$$

откуда

$$\lg [Y^{4-}] = \lg [Y^{4-}]^* + \lg \alpha(Y, H).$$

Из условий задачи и воспользовавшись приведенными в табл. 15.3 значениями рН, получим

$$\lg [Y^{4-}] = -1 - 3,3 = -4,3, \quad \text{т. е. } [Y^{4-}] \approx 0,00005 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } \blacksquare$$

Используя коэффициент $\alpha(Y, H)$, можно количественно охарактеризовать равновесие комплексообразования при данном значении рН раствора. Константу равновесия, характеризующую этот процесс, называют условной, так как в выражение, определяющее ее, входит общая концентрация всех форм свободного, не связанного в комплексонат, ЭДТА $[Y^{4-}]^*$:

$$\beta^{\text{усл}}(MY) = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}][Y^{4-}]^*).$$

Подставив значение $[Y^{4-}]^*$ из уравнения (15.4) в уравнение (15.2), получим:

$$\beta^{\text{усл}}(MY) = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}]\alpha(Y, H)[Y^{4-}]) = \beta(MY) / \alpha(Y, H), \quad (15.5)$$

или

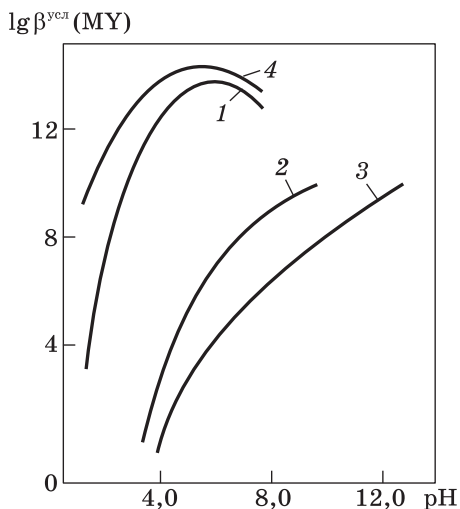
$$\lg \beta^{\text{усл}}(MY) = \lg \beta(MY) - \lg \alpha(Y, H).$$

Условные константы устойчивости комплексонов $\beta^{\text{усл}}(MY)$ хорошо описывают реальные системы в отличие от констант $\beta(MY)$ (см. табл. 15.2), рассчитанных в предположении, что ЭДТА находится в растворе только в форме аниона Y^{4-} . Условия, близкие к этим, реализуются только в сильнощелочных растворах.

Равновесие комплексообразования и, следовательно, коэффициент $\alpha(Y, H)$ и условная константа устойчивости зависят от рН раствора. В качестве примера на рис. 15.4 показана зависимость $\lg \beta^{\text{усл}}(MY)$ некоторых комплексонов от рН раствора. Видно, что с увеличением рН раствора $\lg \beta^{\text{усл}}(MY)$ возрастает, так как при этом уменьшается коэффициент побочной реакции протонирования ЭДТА или $\lg \alpha(Y, H)$.

Однако при внимательном сопоставлении рис. 15.4 и данных табл. 15.2 можно заметить, что наибольшие значения $\lg \beta^{\text{усл}}(MY)$ на кривых для каждого из металлов, судя по кривым на рис. 15.4, не достигают табличных значений $\lg \beta(MY)$. Объясняется это довольно просто, если вспомнить, что ионы металлов в водных растворах, в общем, подвергаются гидролизу (побочная реакция).

Рис. 15.4. Зависимость условных констант устойчивости комплексонатов меди (1), кальция (2), магния (3) и железа (4) от рН раствора



Таким образом, рассматривая воздействие побочных процессов на равновесие реакции аналитического комплексообразования, необходимо учитывать побочные реакции и ЭДТА, и ионов металлов. Именно учет этих факторов и составляет содержание работы по выбору условий комплексонометрического титрования.

15.3.5. Выбор условий титрования

Рассчитывая значения условных констант устойчивости, можно выбрать то значение pH раствора, при котором нужно проводить комплексонометрическое титрование.

Известно, что титрование может быть осуществлено в том случае, если константа равновесия аналитической реакции больше 10^7 – 10^8 , т. е. $\lg K \geq 7$ – 8 (см. также гл. 12). Оценим с этой точки зрения, например, возможность титрования ионов кальция при pH = 5,0 и 10,0.

Из табл. 15.2 находим логарифм константы устойчивости комплексоната кальция: $\lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,70$. Используя формулу (15.5) для расчета условной константы устойчивости и приведенные в табл. 15.3 значения $\lg \alpha(Y, H)$ при различных pH, получим:

$$\text{для pH} = 10 \quad \lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,70 - 0,45 = 10,25;$$

$$\text{для pH} = 5 \quad \lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,70 - 6,5 = 4,2.$$

Следовательно, комплексонометрическое титрование ионов кальция может быть выполнено только при pH = 10, когда величина условной константы устойчивости его комплексоната достаточно велика.

Титрование при $\text{pH} = 5$ невозможно, так как условная константа устойчивости комплекса слишком мала:

$$\lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 4,2 < 7 \div 8.$$

Используя аналогичные рассуждения, можно решить и обратную задачу: при каком минимальном значении pH возможно титрование ионов металла, например Fe^{3+} , ЭДТА. Приняв наименьшее значение $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{FeY}^-) = 7$, из соотношения (15.5) имеем:

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = \lg \beta(\text{MY}) - \lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}).$$

Воспользовавшись табл. 15.2 и условием задачи, найдем

$$\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 25,1 - 7 = 18,1.$$

Значение pH , соответствующее $\lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 18,1$, приблизительно равно единице.

В комплексонометрии принято считать, что титрование возможно с удовлетворительной воспроизводимостью в том случае, когда определяемый ион металла связывается в комплексоанат не менее чем на 99,9%. Соответствующее этой величине значение pH_{min} титруемого раствора считают минимально допустимым для данного титрования. Разумеется, чем устойчивее комплексоанат металла, тем меньше pH_{min} . Взаимосвязь между этими параметрами иллюстрирует рис. 15.5.

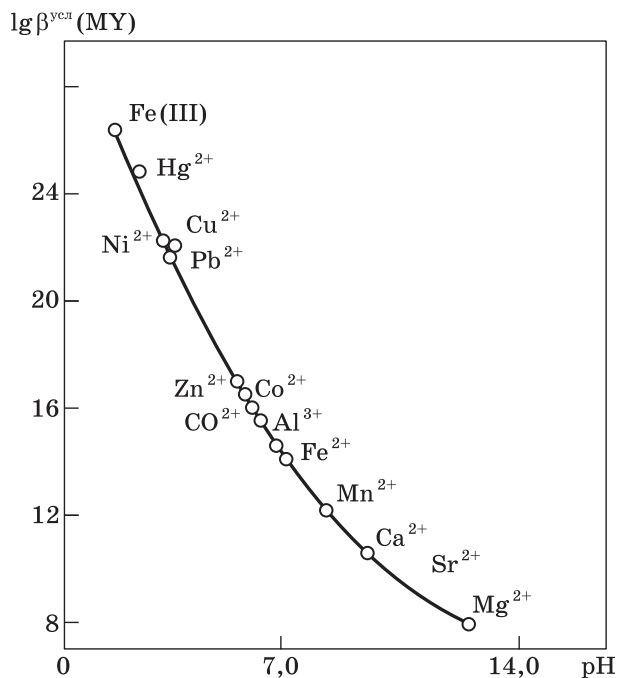


Рис. 15.5. Минимальные значения pH для титрования ионов металлов ЭДТА

Иногда титрование ионов металлов выгоднее проводить при больших, чем минимальные, значениях pH раствора, так как в этом случае $\lg \beta(MY)$ будет больше и момент эквивалентности может быть установлен более четко. В этих случаях для предотвращения гидролиза ионов металлов и выпадения осадков их гидроксидов при pH титрования в анализируемый раствор добавляют определенное количество вспомогательного комплексообразующего реагента, удерживающего ионы металла в растворе, но связывающего их в менее прочный комплекс, чем комплекс с ЭДТА. Так поступают, например, при титровании ионов Zn^{2+} при pH = 8–9, когда в раствор добавляют большое количество NH_3 и ионы цинка удерживаются в растворе при этих значениях pH в виде аммиаката. Наряду с аммиаком в качестве таких вспомогательных комплексообразующих реагентов используют также фторид-, ацетат-, тартрат-, цитрат-ионы, триэтаноламин, унитиол и другие реагенты. Присутствие данных реагентов в титруемом растворе приводит к побочным реакциям комплексообразования их с ионами металла. Поэтому становится понятной необходимость количественного учета этих процессов.

Присутствие вспомогательных комплексообразующих реагентов в растворе, естественно, снижает общую концентрацию свободных ионов металла $[M^{n+}]$. Эта величина будет составлять только часть от общей концентрации всех не связанных в комплексоанат с ЭДТА форм металла, находящихся в растворе. Обозначим общую концентрацию всех не связанных в комплексоанат форм металла $[M^{n+}]^*$, тогда:

$$[M^{n+}]^* = [M^{n+}] + [M(OH)^{n-1}] + [M(OH)_2^{n-2}] + \dots + \\ + [M(OH)_x^{n-x}] + \dots + [MZ^{n-1}] + [MZ_2^{n-2}] + \dots + [MZ_m^{n-m}],$$

где $[M(OH)_x^{n-x}]$ — концентрация различных гидроксокомплексов; $[MZ_m^{n-m}]$ — концентрация комплексов с комплексообразующим реагентом Z.

Соотношение между величинами $[M^{n+}]^*$ и $[M^{n+}]$ может быть определено как коэффициент побочной реакции иона металла $\alpha(M)$:

$$\alpha(M) = [M^{n+}]^* / [M^{n+}].$$

Численные значения $\alpha(M)$ можно получить тем же, что и в случае коэффициента $\alpha(Y, H)$ для ЭДТА, способом, исходя из соответствующих констант устойчивости комплексов MZ_m^{n-m} и заданных значениях pH раствора. На рис. 15.6 в качестве примера приведена зависимость $\lg \alpha(M)$ от концентрации NH_3 для некоторых ионов металлов.

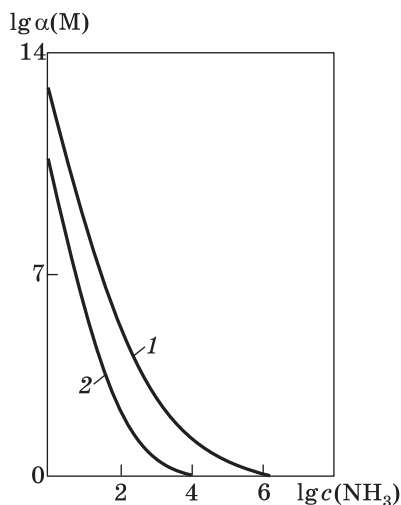


Рис. 15.6. Зависимость коэффициента побочной реакции от концентрации аммиака для меди (1) и цинка (2)

Таким образом, введение вспомогательного комплексообразующего реагента должно изменить условную константу устойчивости комплексоната. Поэтому коэффициент побочной реакции иона металла $\alpha(M)$ должен быть введен в выражение (15.5) для этой константы наряду с коэффициентом $\alpha(Y, H)$:

$$\begin{aligned} \beta^{\text{усл}}(MY) &= [MY^{n-4}] / ([M^{n+}]^* [Y^{4-}]^*) = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}] \alpha(M) [Y^{4-}] \alpha(Y, H)) = \\ &= \beta(MY) / (\alpha(M) \alpha(Y, H)). \end{aligned} \quad (15.6)$$

Используя формулы (15.5) и (15.6), можно оценить условия титрования ионов металла в реальной системе.

Информация о наиболее часто встречающихся случаях побочного комплексообразования ионов металлов представлена в табл. 15.4. В этой таблице коэффициенты побочных реакций гидролиза ионов металлов указаны в виде $\lg(M, L)$, отвечающего предполагаемому процессу присоединения ионов гидроксидов к иону металла. Напомним, что процесс гидролиза протекает как процесс отщепления протона от акваиона металла, являющегося брэнстедовской кислотой. Побочная реакция гидролиза иона металла может существенно изменить характер равновесия комплексообразования ЭДТА с ионами металла в растворе. Так, несмотря на то что комплексонат железа(III) обладает высокой устойчивостью (см. табл. 15.2), в растворах с $\text{pH} \geq 10,0$ влияние гидролиза ионов железа(III) настолько сильное, что его комплексонат будет разрушаться с образованием гидроксида железа(III) и свободного четырехзарядного аниона ЭДТА.

Таблица 15.4. Коэффициенты побочных реакций ($\lg \alpha(M, L)$) ионов металлов с различными лигандами

M	L	$\lg \alpha(M, L)$ при pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al ³⁺	OH ⁻					0,4	1,3	5,3	9,3	13,3	17,3	21,3	25,3	29,3	33,3
Bi ³⁺	OH ⁻	0,1	0,5	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4							
Ca ²⁺	OH ⁻													0,3	1,0
Co ²⁺	NH ₃ , 0,1M								0,2	1,0	1,8	2,9	4,9	7,2	10,2
Co ²⁺	OH ⁻								0,1	0,4	1,1	2,2	4,2	7,2	10,2
Cu ²⁺	NH ₃ , 0,1M						0,2	1,2	3,6	6,7	8,2	8,6	8,6	8,6	8,6
Cu ²⁺	OH ⁻								0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7
Fe ³⁺	OH ⁻			0,4	1,8	3,7	5,7	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7	17,7	19,7	21,7
	CH ₃ COO ⁻		0,2	1,3	3,5	5,2	6,0	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7	17,7	19,7	21,7
	Sal	0,9	2,7	5,1	7,3	9,3	11,5	14,1	17,0	20,0	23,0	26,0	29,0	31,4	32,3
Fe ²⁺										0,1	0,6	1,5	2,5	5,5	4,5
La ³⁺	OH ⁻										0,3	1,0	1,9	2,9	3,9
Mg ²⁺	OH ⁻											0,1	0,5	1,3	2,3
Mn ²⁺	OH ⁻										0,1	0,5	1,4	2,4	3,4
	ТЭА								1,3	2,0	3,5	4,9	9,8	11,3	12,7
Ni ²⁺	NH ₃ , 0,1M							0,1	0,6	2,5	3,8	4,5	4,5	4,5	4,5
	OH ⁻									0,1	0,7	1,6	2,4	2,7	3,4
Pb ²⁺	OH ⁻							0,1	0,5	1,4	2,7	4,7	7,4	10,4	13,4
	CH ₃ COO ⁻ , 0,1M			0,1	0,6	1,2	1,5	1,5	1,5	1,8	2,7	4,7	7,4	10,4	13,4
Th ^{IV}	OH ⁻				0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7
Zn ²⁺	OH ⁻									0,2	2,4	5,4	8,5	11,8	15,5
	NH ₃ , 0,1M								0,4	3,2	4,7	5,6	8,5	11,8	15,5

П р и м е ч а н и е. Sal – салициловая кислота, ТЭА – триэтаноламин.

15.4. КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Для правильного выбора способа нахождения конечной точки титрования необходимо проследить за изменением концентрации ионов металла по мере добавления к титруемому раствору раствора ЭДТА. Характер изменения концентрации ионов металла в процессе титрования их ЭДТА наглядно передает кривая титрования, которую строят в координатах

$$pM = f(V(Y)),$$

где $pM = -\lg(M^{n+})$; $V(Y)$ – объем добавленного титранта.

Значение pM в различные моменты титрования может быть найдено расчетным путем. Способ выполнения расчетов рассмотрен ниже. Так как на практике титруют всегда при каком-то постоянном значении pH , то в этих расчетах условную константу устойчивости комплексонов $\beta^{усл}(MY)$ можно считать неизменной. Для простоты расчетов влияние вспомогательных комплексообразующих реагентов учитываться не будет.

Подобно тому как это делают в других методах титрования (см. гл. 12), процесс титрования делят на 4 этапа:

- 1) до начала титрования;
- 2) титрование до точки эквивалентности;
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) титрование после точки эквивалентности.

До начала титрования (в начальной точке) равновесная концентрация ионов металла $[M]^*$ равна его общей начальной аналитической концентрации в растворе $c^0(M)$, моль/л:

$$[M]^* = c^0(M), \quad pM = -\lg c^0(M).$$

В области до точки эквивалентности (ТЭ) концентрация ионов титруемого металла M уменьшается за счет реакции с ЭДТА и вследствие разбавления титруемого раствора титрантом. Пусть к титруемому раствору, содержащему $n^0(M)$ молей эквивалента металла, добавили раствор с $n(Y)$ молями эквивалента ЭДТА.

Вводя степень оттитровывания x

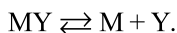
$$x = n(Y)/n(M) = c(Y)V(Y)/(c^0(M)V^0(M)),$$

где $c(Y)$ – концентрация раствора ЭДТА, моль/л; $V^0(M)$ – начальный объем раствора металла; $V(Y)$ – объем добавленного раствора ЭДТА, получим:

$$[M] \approx c(M) = c^0(M)(1-x).$$

Здесь $c(M)$ – текущая концентрация ионов металла в титруемом растворе.

В точке эквивалентности $x = 1$ и $n^0(M) = n(Y)$, т. е. в растворе в условиях равновесия находится комплексонат MY :



Полагая $[MY] \approx c^0(M)$, так как $n^0(M) = n(Y)$, и учитывая, что $[M]_{ТЭ} = [Y]_{ТЭ}$, из уравнения (15.2) находим

$$[M]_{ТЭ} = [Y]_{ТЭ} = \sqrt{c^0(M)/\beta^{усл}(MY)}.$$

В области после точки эквивалентности $x > 1$, в титруемом растворе имеется избыток ЭДТА, концентрация которого $c(Y) = c^0(M)(x - 1)$.

Так как $[MY] \approx c^0(M)$ и $[Y] \approx c(Y)$, из уравнения (15.2) находим

$$[M] = \frac{1}{(x-1)} \beta^{усл}(MY).$$

На рис. 15.7 в качестве примера приведены расчетные кривые титрования ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} . Как видно из этих кривых, до и после ТЭ рМ изменяется медленно, а вблизи ТЭ – резко. Это явление используют в различных способах установления ТЭ.

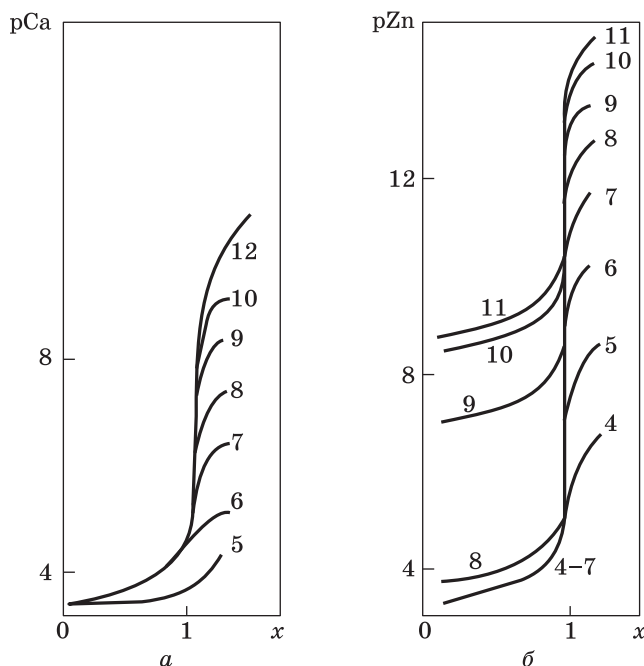


Рис. 15.7. Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция (а) и цинка (б) ЭДТА при различных рН раствора (цифры возле кривых соответствуют значениям рН)

15.4.1. Скачок на кривой титрования

Скачок на кривой комплексонометрического титрования зависит от концентрации ионов титруемого металла, от условной константы устойчивости $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$, определяемой значением pH раствора, и концентрации вспомогательных комплексообразующих реагентов, если они имеются в растворе.

Из приведенных на рис. 15.7 кривых титрования ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА при различных значениях pH видно, что наибольший скачок получается при pH = 12,0, наименьший – при pH = 7,0, а при pH = 5,0 он отсутствует вовсе. Объясняется это соответствующими значениями условных констант устойчивости $\beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-})$ [рассчитано по уравнению (15.5) с использованием данных табл. 15.2 и 15.3]:

$$\text{для pH} = 12,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 10,7 - 0,01 = 10,69;$$

$$\text{для pH} = 7,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 10,7 - 3,3 = 7,4;$$

$$\text{для pH} = 5,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 10,7 - 6,5 = 4,2.$$

Следовательно, каждое титрование нужно проводить при оптимальном и постоянном значении pH титруемого раствора, чтобы обеспечить значение

$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}) \geq 7 \div 8.$$

Наибольший скачок на кривых титрования ионов Zn^{2+} раствором ЭДТА (см. рис. 15.7) наблюдается при pH = 8,0. Титрование проводят в присутствии аммиака, играющего роль вспомогательного комплексообразующего реагента, так как иначе было бы невозможно удерживать ионы цинка в растворе. При pH = 4,0–7,0 скачок получается меньше, так как уменьшается $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-})$. При pH > 8,0 в раствор добавляют больше аммиака, и скачок уменьшается. В этом случае цинк находится в растворе в виде аммиакатов $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, где $n = 1-4$, поэтому pH заметно возрастает, и, хотя в щелочной среде $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-})$ увеличивается, скачок уменьшается. Большей концентрации аммиака соответствует большее значение $\alpha(\text{M})$ (см. рис. 15.6), и в итоге условная константа устойчивости $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-})$ уменьшается – скачок становится меньше. Это подтверждают расчеты. По уравнению (15.6) получим*:

$$\text{для pH} = 8,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5 - 0,4 - 2,3 = 13,8;$$

$$\text{для pH} = 11,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5 - 5,6 - 0,07 = 10,83;$$

$$\text{для pH} = 4,0 \quad \lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-}) = 16,5 - 8,4 = 8,1.$$

* Значения $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-})$, $\alpha(\text{Y})$ и $\alpha(\text{M})$ приведены в табл. 15.2, 15.3, 15.4.

Рассмотренные примеры показывают, что подход к выбору оптимальных условий титрования (рН и концентрация вспомогательного комплексообразователя) не должен быть односторонним.

15.4.2. Определение точки эквивалентности

Резкое уменьшение концентрации ионов при $n^0(\text{М}) = n(\text{Y})$ титруемого металла используют для установления точки эквивалентности. Проще всего это можно осуществить с помощью индикатора – органического аналитического реагента, дающего цветную реакцию с ионом титруемого металла и реагирующего на резкое изменение рМ изменением окраски раствора. Наблюдение за изменением окраски может быть выполнено визуально или с помощью приборов.

Для регистрации измерения рМ могут быть применены приборы, составляющие инструментальную базу потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и других физико-химических методов. На практике обычно все же отдают предпочтение визуальному индикаторному способу как более простому, удобному и быстрому.

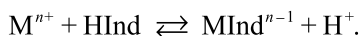
15.5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ (МЕТАЛЛОИНДИКАТОРЫ)

Индикаторы, используемые в комплексонометрическом титровании для установления ТЭ, называют *металлоиндикаторами*, или *металлохромными индикаторами*.

Металлоиндикатор – это органический аналитический реагент (ОргАР), образующий окрашенный комплекс с ионами титруемого металла*. Окраска этого комплекса отличается от окраски свободного индикатора, свойственной ему при данном рН.

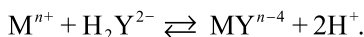
Устойчивость комплекса металла с металлоиндикатором должна быть существенно меньше, чем устойчивость комплексоната этого металла.

Сущность действия металлоиндикатора состоит в следующем. После того как в титруемый раствор, содержащий буферный раствор и все необходимые добавки, ввели металлоиндикатор HInd, образуется его окрашенный комплекс с ионами титруемого металла:

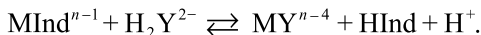


* Следовательно, молекула индикатора содержит функционально-аналитическую группировку на данный ион металла.

Так как индикатора добавлено немного, то прибавление ЭДТА в области до ТЭ не затрагивает этого равновесия, поскольку ЭДТА взаимодействует только с ионами металла M^{n+} :



В ТЭ все ионы M^{n+} связываются в комплексонат, происходит разрушение окрашенного металлоиндикаторного комплекса:



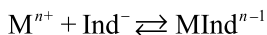
Индикатор освобождается, и окраска титруемого раствора изменяется. Изменение окраски свидетельствует о достижении ТЭ.

Выбирая металлоиндикатор, учитывают, чтобы в его молекуле были функционально-аналитическая группировка, обеспечивающая цветную реакцию с ионами титруемого металла, и аналитико-активная группа, обуславливающая растворимость индикатора и комплекса в воде.

Для четкого и правильного установления ТЭ необходимо соблюдение следующих требований: комплекс индикатора с ионом металла должен быть достаточно устойчив (значение константы устойчивости $\beta^{ysl}(MInd)$ не менее 10^4); комплексонат иона металла должен быть намного устойчивее комплекса с индикатором, т. е. $\beta^{ysl}(MY)/\beta^{ysl}(MInd) > 10^4$; величина концентрации индикатора в растворе $c^0(Ind)$ должна быть достаточно малой ($c^0(Ind)/c^0(M) < 0,01$); изменение окраски индикатора должно быть четким, контрастным и быстрым.

По аналогии с индикаторами, используемыми в других методах титриметрии, может быть рассчитан интервал изменения окраски металлоиндикатора (в единицах рМ).

Из равновесия реакций комплексообразования ионов металла с индикатором Ind^-



следует, что константа устойчивости комплекса

$$\beta(MInd) = [MInd^{n-1}] / ([M^{n+}][Ind^-]).$$

Решая уравнение относительно $[M^{n+}]$, получим

$$[M^{n+}] = [MInd^{n-1}] / ([Ind^-] \beta(MInd)).$$

Визуально изменение окраски заметно при следующем отношении концентраций входящей в комплекс и свободной форм индикатора:

$$[MInd^{n-1}] / [Ind^-] = 10 \text{ или } 0,1.$$

После поочередной подстановки этого соотношения в предыдущее, логарифмирования и перемены знаков получим

$$\Delta pM = \lg \beta(MInd) \pm 1. \quad (15.7)$$

Индикатор может быть использован, если $pM_{TЭ}$ попадает в этот интервал ΔpM .

15.5.1. Типы металлоиндикаторов

Наиболее важной группой металлоиндикаторов являются комплексообразующие ОргАР, нередко они представляют собой синтетические красители.

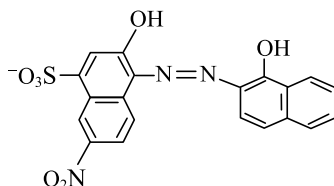
На практике чаще других используют азосоединения (эриохромовый черный Т, пиридилазонафтол и др.), реагенты трифенилметанового ряда (ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый и др.) и иные ОргАР, дающие избирательные реакции с ионами металлов (мурексид – реагент на Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и другие ионы, тайрон – реагент на Fe^{3+} , тиомочевина – реагент на Bi^{3+} и др.). Примеры индикаторов приведены в табл. 15.5.

Таблица 15.5. Некоторые комплексонометрические индикаторы

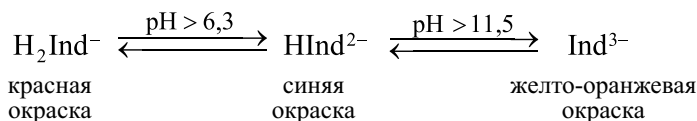
Название	Определяемые элементы	Примеры констант устойчивости ($\lg \beta_1$) комплексов металлов при 25 °С
Пиридилазо-резорцин (ПАР)	Sr, Ba, Al, PЗЭ, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ng, In, Th, Bi, Pb	Zn (11,4); Cd (11,5); Pb (11,9); Cu (16,5)
Пиридилазо-нафтол (ПАН)	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, PЗЭ, Mn, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Bi, Pb, Th, U	Mn (8,5); Zn (11,2); Ni (12,7); Cu (16,6)
Тиазолилазо-резорцин (ТАР)	Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Pb (8,3); Ni (10,0); Cu (12,5)
Арсеназо I	Mg, Ca, PЗЭ, Th, U, Pu	Th (4,0)
Эриохромовый черный Т	Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Cd, In, Pb, Zr, PЗЭ	Ba (3,0); Ca (5,4); Mg (7,0); Zn (12,9)
Пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ)	Th, Ga, In, Bi, Al, Pb	Pb (13,3); Al (19,3); Bi (27,1)
Металлфталейн	Ca, Sr, Ba, Mg	Ba (6,2); Ca (7,8); Mg (8,9)

Одним из широко применяемых индикаторов является азокраситель эриохромовый черный Т, представляющий собой натриевую соль (1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоты, или сокращенно NaH_2Ind , где H^+ – протоны оксигрупп.

Эриохромовый черный Т имеет *o,o'*-диоксиазо-функционально-аналитическую группировку и способен вследствие этого образовывать хелаты с ионами металлов:

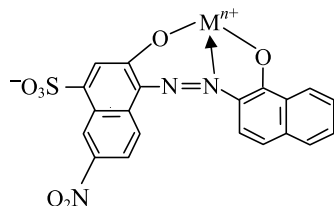


Приведенное строение, соответствующее красной окраске, индикатор имеет при $\text{pH} < 6,0$. При $\text{pH} > 6,3$ красная форма H_2Ind^- переходит в форму HInd^{2-} с синей окраской, а при $\text{pH} > 11,5$ синяя форма превращается в полностью депротонированную желто-оранжевую форму Ind^{3-} :



При $\text{pH} = 7,0\text{--}11,0$, когда индикатор находится в синей форме, он образует с ионами многих металлов хелаты, имеющие красную окраску, поэтому при прямом титровании в этом интервале значений pH в момент эквивалентности наблюдается изменение окраски от красной к синей.

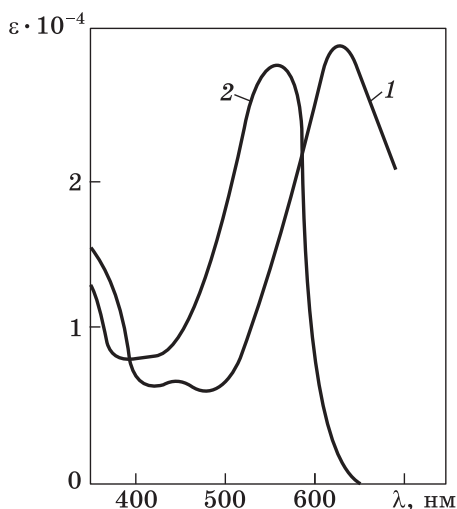
Различие окраски свободного и связанного в комплекс индикатора объясняют изменением электронной структуры связанной в комплекс с ионом металла молекулы индикатора по сравнению с молекулой свободного индикатора:



В образующемся красном комплексе – хелате – имеется координационная связь иона металла с атомом азота азогруппы и валентная с двумя оксигруппами в *o*-положении к ней. Устойчивость комплек-

сов металлов с металлоиндикатором должна быть меньше устойчивости соответствующих комплексонов. Например, $\lg \beta(\text{MgInd}^-) = 7,0$; $\lg \beta(\text{CaInd}^-) = 5,4$; $\lg \beta(\text{ZnInd}^-) = 12,9$ (сравните с табл. 15.2). На рис. 15.8 в качестве примера приведены электронные спектры поглощения эриохромового черного Т и его комплекса с магнием. Из них следует, что свободный индикатор наиболее интенсивно поглощает лучи красного цвета и имеет, следовательно, синюю окраску. Комплекс магния с реагентом сильнее поглощает желто-зеленое излучение и поэтому отличается красно-фиолетовой окраской.

Рис. 15.8. Спектры поглощения растворов индикатора эриохромового черного Т (1) и его комплекса с ионами магния (2) при $\text{pH} = 7,0\text{--}11,0$



Если с эриохромовым черным Т работают при $\text{pH} < 6,0$, то изменение окраски в момент эквивалентности будет другим, хотя механизм действия индикатора, конечно, остается тем же. Так, при прямом титровании циркония(IV) в среде ~ 1 моль/л HCl в момент эквивалентности окраска изменяется из сине-фиолетовой (комплекс Zr^{IV}) в розовую (свободный индикатор в форме H_2Ind^-).

Ионы некоторых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} и др.) образуют с эриохромовым черным Т комплексы более прочные, чем с ЭДТА. Происходит явление «блокирования» индикатора, и прямое титрование с ним становится невозможным.

Сущность действия других металлоиндикаторов, относящихся к классу азокрасителей (см. табл. 15.5), подобна рассмотренному для эриохромового черного Т: ионы металла связываются *o*-оксиазофункционально-аналитической группировкой. При этом комплекс металла с индикатором, естественно, должен быть менее прочен, чем комплексолят. Сравнение данных последнего столбца табл. 15.5 с дан-

ными табл. 15.2 приводит к выводу, что большинство индикаторов удовлетворяют этому условию.

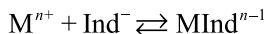
При работе в кислой среде часто используют металлоиндикатор кисленовый оранжевый – представитель ОргАР трифенилметанового ряда: 3,3-бис'-[N, N'-ди(карбоксиметил)]аминометил-*o*-крезол-сульфоталеин. При $pH = 3,0-5,0$ свободный индикатор имеет желтую окраску, а его комплексы с ионами металлов – красную. При прямом титровании в момент эквивалентности происходит резкое изменение окраски от красной к желтой.

В некоторых случаях для улучшения четкости изменения окраски в ТЭ используют смешанные индикаторы. Для этого в титруемый раствор наряду с металлоиндикатором добавляют краситель, играющий роль «внутреннего светофильтра». Благодаря этому увеличивается различие исходной и конечной визуально воспринимаемых окрасок индикатора при титровании. Например, если при титровании ионов Ca^{2+} в титруемый раствор наряду с эриохромовым черным Т добавить внутренний светофильтр – желтый азокраситель тропеолин 00, то в момент эквивалентности наблюдается более четкое изменение окраски раствора от красно-оранжевой к зеленой.

При титровании мутных или интенсивно окрашенных растворов удобны флуоресцентные индикаторы, ТЭ устанавливают по появлению или исчезновению свечения флуоресценции. Например, при титровании ионов Ca^{2+} с ОргАР флуорексоном или Zn^{2+} с 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой в ТЭ происходит резкое исчезновение синей флуоресценции.

15.5.2. Условия применения металлоиндикаторов

Равновесие комплексообразования ионов металла M^{n+} с индикатором Ind^-



в реальной системе также может быть охарактеризовано условной константой устойчивости комплекса ионов металла с индикатором $\beta^{усл}(MInd)$:

$$\beta^{усл}(MInd) = \beta(MInd) / \alpha(Ind, H) \quad (15.8)$$

или

$$\lg \beta^{усл}(MInd) = \lg \beta(MInd) - \lg \alpha(Ind, H).$$

Коэффициенты распределения ионных форм индикатора $\alpha(Ind, H)$ могут быть рассчитаны тем же способом, что и $\alpha(Y, H)$ (см. разд. 15.3.4).

Значения $\lg \alpha(\text{Ind}, \text{H})$ при различных pH для эриохромового черного Т приведены ниже:

pH	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lg \alpha$	10,2	7,9	6,0	4,6	3,6	2,6	1,6	0,7	0,1

Используя условные константы устойчивости комплекса определяемого металла с индикатором, можно количественно оценить, соответствует ли применяемый индикатор при данном pH необходимым требованиям.

Рассмотрим, например, титрование ионов Ca^{2+} с эриохромовым черным Т при pH = 8,0 и 11,0, когда возможность титрования (см. рис. 15.7) сомнений не вызывает. Действительно, для pH = 8,0 по уравнению (15.5) имеем:

$$\lg \beta_{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = \lg \beta(\text{CaY}^{2-}) - \lg \alpha(\text{Y}, \text{H}) = 10,7 - 2,3 = 8,4.$$

Однако для комплекса эриохромового черного Т с ионами Ca^{2+} по уравнению (15.8) для pH = 8,0 получим*:

$$\lg \beta_{\text{усл}}(\text{CaInd}^-) = \lg \beta(\text{CaInd}^-) - \lg \alpha(\text{Ind}, \text{H}) = 5,4 - 3,6 = 1,8.$$

Полученный результат означает, что при pH = 8 эриохромовый черный Т не может быть использован как металлоиндикатор на Ca^{2+} , так как комплекс его с ионами Ca^{2+} недостаточно устойчив (см. выше):

$$\lg \beta_{\text{усл}}(\text{CaInd}^-) = 1,8 < \lg \beta_{\text{усл}}(\text{MInd}^-) = 4.$$

Иная картина получается для pH = 11,0. По уравнению (15.5) для комплексономата кальция получим

$$\lg \beta_{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 10,7 - 0,07 = 10,63,$$

а для его комплекса с эриохромовым черным Т

$$\lg \beta_{\text{усл}}(\text{CaInd}^-) = 5,4 - 0,7 = 4,7.$$

Следовательно, при pH = 11,0 этот металлоиндикатор отвечает необходимым требованиям и может быть использован на практике. В соответствии с теорией, ионы Ca^{2+} на практике титруют с эриохромовым черным Т в сильнощелочной среде, когда переход окраски индикатора наиболее четок, что также видно и на рис. 15.9. Таким образом, для обеспечения четкой фиксации момента эквивалентности необходимо строго контролировать pH титруемого раствора.

* $\lg (\text{CaInd}^-) = 5,4$ (см. табл. 15.5).

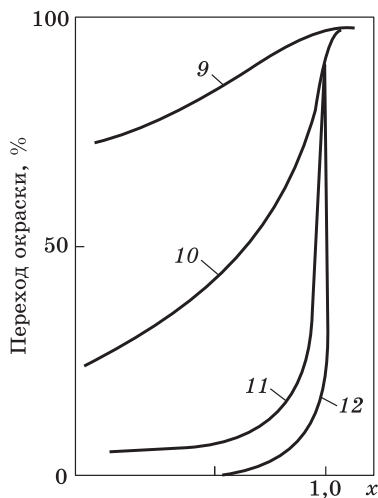


Рис. 15.9. Кривые изменения окраски индикатора эриохромового черного Т при титровании ионов кальция при различных рН (цифры возле кривых соответствуют значениям рН)

Разумеется, принцип действия всех комплексометрических индикаторов одинаков. Имея в своем распоряжении все необходимые константы устойчивости комплексов ионов металлов с металлоиндикаторами, можно четко и доказательно обосновать возможность применения данного индикатора для конкретного случая титрования и, таким образом, обосновать условия наиболее четкого изменения окраски металлоиндикатора в ТЭ. При этом вследствие зависимости $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MInd}^-)$ от условий выполнения титрования появляется и возможность регулирования ΔpM по формуле (15.7). При практическом выполнении комплексометрического титрования изменение окраски титруемого раствора, строго говоря, соответствует конечной точке титрования, когда изменение окраски индикатора уже заметно и визуально. Правильные результаты титрования будут получены тогда, когда конечная точка титрования с заданной доверительной вероятностью совпадает с ТЭ.

15.6. ПРИЕМЫ УЛУЧШЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ТИТРОВАНИЯ

ЭДТА не является селективным реагентом, так как образует устойчивые хелаты с ионами многих элементов Периодической системы. На практике же в большинстве случаев возникает необходимость количественного определения отдельных ионов в сложной смеси. Раздельное комплексометрическое титрование ионов металлов возможно в том случае, если константы устойчивости их комплексонов различаются примерно в 10^4 – 10^5 раз.

Улучшение избирательности комплексонометрического титрования достигается:

а) в результате предварительного разделения ионов определяемого металла и мешающих ионов различными методами (осаждение, экстракция, ионный обмен и др.), например индий определяют, экстрагируя его иодид диэтиловым эфиром с последующей рекстракцией и титрованием раствором ЭДТА при $\text{pH} = 2,3$ в присутствии индикатора ПАР;

б) выбором оптимальных условий титрования, в основном регулированием кислотности среды и применением маскирующих реагентов.

15.6.1. Влияние кислотности среды

Изменяя pH анализируемого раствора, можно создать условия, при которых протекает реакция комплексообразования катионов только одного металла с ЭДТА, независимо от присутствия других катионов. Это происходит вследствие того, что на условные константы устойчивости комплексонов металлов сильно влияет кислотность раствора (см. разд. 15.3.3 и 15.3.4). Понижение pH раствора ведет к уменьшению $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$ для менее устойчивых комплексонов (например катионов щелочноземельных и некоторых других металлов) до такой степени, что их комплексоны MY^{2-} в растворе практически не образуются. Комплексоны многозарядных ионов металлов, которые отличаются значительной устойчивостью, могут образовываться и при высокой кислотности раствора. Так, при $\text{pH} = 1-2$ возможно определение многозарядных ионов (Bi^{3+} , Fe^{3+} , Th^{IV} , Zr^{IV} и др.).

Различия в значениях условных констант устойчивости $\beta^{\text{усл}}(\text{MY})$ при одном значении pH также используют для селективного комплексонометрического определения ионов металлов. Если при выбранном значении pH различие в устойчивости комплексонов $\beta^{\text{усл}}(\text{M}_1\text{Y})$ и $\beta^{\text{усл}}(\text{M}_2\text{Y})$ достаточное ($\beta^{\text{усл}}(\text{M}_1\text{Y})/\beta^{\text{усл}}(\text{M}_2\text{Y}) = 10^4-10^5$), то ионы, образующие комплексоны с меньшими значениями констант устойчивости, не будут мешать определению ионов элементов с большими значениями $\beta(\text{MY})$.

15.6.2. Использование маскирующих реагентов

Распространенным приемом повышения селективности комплексонометрического определения является маскирование, которое позволяет устранить действие мешающих ионов без их выделения из растворов. Применяют различные приемы маскирования, основанные на изменении pH среды (см. выше), осаждении мешающего иона, реакциях окисления–восстановления, комплексообразования, и также на различии скорости протекания реакции ионов с ЭДТА (кинетическое маскиро-

вание). Наиболее распространенный вид маскирования – комплексообразование, когда маскирующий реагент селективно образует комплекс с мешающими ионами, более прочный, чем комплексопат, что препятствует взаимодействию этих ионов с ЭДТА в условиях образования комплексопат определяемого иона. С этой целью применяют разнообразные неорганические и органические реагенты. Некоторые примеры приведены в табл. 15.6. Например, La^{3+} и Zn^{2+} образуют близкие по устойчивости комплексопаты $\lg \beta(\text{LaY}^-) = 15,5$; $\lg \beta(\text{LaY}^{2-}) = 16,5$, но при $\text{pH} = 8,0$ в присутствии избытка ионов CN^- , вследствие связывания Zn^{2+} в цианидный комплекс, соотношение констант устойчивости этих комплексов становится $\beta^{\text{усл}}(\text{LaY}^-)/\beta^{\text{усл}}(\text{ZnY}^{2-}) = 10^{10}$, что позволяет определять ионы La^{3+} титрованием раствором ЭДТА в присутствии Zn^{2+} .

Таблица 15.6. Примеры использования маскирования с целью повышения селективности комплексометрического титрования

Маскирующий реагент	Определяемый элемент	Условия титрования	Не мешают определению
Цианид-ионы	Mg	$\text{pH} \approx 10$, эриохромовый черный Т	металлы, маскируемые в виде цианидных комплексов
Фторид-ионы	Mn^{2+}	$\text{pH} = 9,0\text{--}10,0$, эриохромовый черный Т	Mg, Ca
	Zn, Cd	— " —	Ca
	Fe^{3+} , V^{IV}	$\text{pH} = 5,0\text{--}6,0$, ксиленоловый оранжевый	Al, Ti^{IV}
Глицерин	Zn, Cd, Ni	$\text{pH} \approx 10,5$, метилтимоловый синий	Al, Cr^{3+} , Fe^{3+}
Ацетилацетон	Zn, Cd, Mn^{2+}	$\text{pH} = 5,0\text{--}6,0$, ксиленоловый оранжевый	Be, Al, U^{VI} , Fe^{3+} , Pd^{2+}
Винная кислота, F^-	Mo^{V}	$\text{pH} = 4,5\text{--}5,0$, ПАН	Ti^{IV} , Nb, Ta, Th, Al, Ce^{3+} , La, U^{VI}
Диметилглиоксим	Pd^{2+}	$\text{pH} = 5,0\text{--}6,0$, ксиленоловый оранжевый	Cu^{2+} , Ag, Zn, Pb, Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni, благородные металлы
Триэтанол-амин	Cu, Ni, Zr, Cd	$\text{pH} = 9,0\text{--}10,0$, мурексид	Hg^{2+} , Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Mn^{2+}
Тиомочевина	Zn, Cd, Pb, Sc, Ni	$\text{pH} = 4,5\text{--}5,0$, ксиленоловый оранжевый или ПАП	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+}
Дитиокарбаминацетат аммония	Al, Th	$\text{pH} = 2,0\text{--}3,0$, ксиленоловый оранжевый	In, Tl^{3+} , Bi
	Zn, Mn^{2+} , La	$\text{pH} = 5,0\text{--}6,0$, ксиленоловый оранжевый	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb

Используют и различие в константах устойчивости комплексонов одного и того же элемента в различных степенях окисления. Например, комплексонат железа(III) ($\lg \beta(\text{FeY}^-) = 25,16$) значительно превышает устойчивость комплексоната железа(II) ($\lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 14,33$), именно поэтому при титровании циркония(IV) в сильноокислой среде ($\lg \beta(\text{ZrY}) = 29,5$) мешающее влияние железа(III) устраняется его восстановлением аскорбиновой кислотой до железа(II). Сопутствующие ионы обычно получают в степени окисления, в которой ионы (в отличие от определяемого иона) не образуют устойчивых комплексонов.

Иногда мешающее влияние посторонних ионов устраняют осаждением их в виде малорастворимых соединений с различными осадителями (OH^- , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , S^{2-} и др.). Затем определяемый ион титруют раствором ЭДТА в присутствии осадка. Образующийся осадок не должен реагировать с титрантом и индикатором, не должен обладать малой адсорбционной способностью. Например, определение кальция в присутствии магния проводят при $\text{pH} \geq 12,0$ с использованием мурексида в качестве металлоиндикатора. При этом ионы магния оказываются «замаскированными» в форме $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и не влияют на результаты определения кальция.

Кинетическое маскирование основано на различии в скоростях образования комплексонов в определенных условиях. Например, акваионы хрома(III), алюминия, никеля(II) кинетически инертны. При комнатной температуре $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ медленно (в течение нескольких дней) реагирует с ЭДТА ($\lg \beta(\text{CrY}^-) = 23$), что позволяет в его присутствии проводить титрование железа(III), кобальта(II), меди(II), олова(IV).

Довольно часто при избирательном титровании ионов металлов используют прием демаскирования. *Демаскированием* называют устранение маскирующего действия с ранее «замаскированных» ионов металлов. Его осуществляют разными способами: изменением pH раствора; разрушением комплексов при нагревании; образованием новых, более устойчивых комплексов; использованием реакции окисления–восстановления.

Рассмотрим пример использования демаскирования при комплексонометрическом определении компонентов латуни. После растворения навески сплава в азотной кислоте к аликвотной части полученного раствора добавляют раствор цианида. Цианид-ионы связывают Cu^{2+} и Zn^{2+} в устойчивые комплексы $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ и $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, а ионы Pb^{2+} титруют раствором ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т. При действии формальдегида демаскируются ионы Zn^{2+} (комплекс $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ не разрушается), которые титруют раствором ЭДТА:



В отдельной пробе титруют все три иона без применения каких-либо маскирующих реагентов. Таким образом, при использовании указанных приемов проводят селективное определение ионов в смеси.

15.7. ПРЯМЫЕ И КОСВЕННЫЕ СПОСОБЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

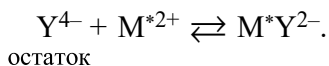
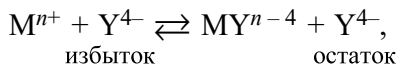
В зависимости от решаемой аналитической задачи, природы определяемого иона металла и скорости протекания реакции используют различные способы комплексонометрического титрования. Во всех случаях необходимо поддерживать постоянное значение pH титруемого раствора, что достигается введением буферного раствора. Выбранный индикатор должен соответствовать определенным требованиям.

Прямое титрование применяют для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА и имеющих $\beta^{\text{усл}}(\text{MY}) > 10^7 \div 10^8$ при условии, что существует подходящий индикатор, – в основном двухвалентных катионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и др. В точке эквивалентности $n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Y}^{4-})$.

Метод обратного комплексонометрического титрования применяют:

- а) при отсутствии подходящего индикатора для прямого титрования определяемого иона;
- б) при медленном взаимодействии иона металла с ЭДТА;
- в) при гидролизе катионов определяемых металлов в оптимальных условиях образования их комплексонов.

Определение Al^{3+} , Cr^{3+} и некоторых других ионов методом обратного титрования проводят при нагревании в присутствии избытка титранта, который оттитровывается стандартным раствором иона другого металла M^{*2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.):



В ТЭ $n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{M}^{*2+})$, при этом комплексонат определяемого катиона MY^{n-4} должен быть значительно более устойчив, чем комплексонат M^*Y^{2-} :

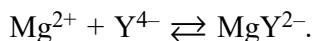
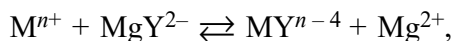
$$\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}^{n-4}) - \lg \beta(\text{M}^*\text{Y}^{2-}) \geq 7.$$

Титрование заместителя (метод вытеснительного титрования) наряду с методом обратного титрования используют, когда прямое титрование затруднено вследствие отсутствия подходящих металлоиндикаторов. К анализируемому раствору M^{n+} с оптимальным значением

pH добавляют в избытке определенный объем стандартного раствора комплексоната другого металла (например магния или кальция, для которых имеются подходящие металлоиндикаторы), менее устойчивого по сравнению с комплексономатом определяемого иона:

$$\beta_{\text{усл}}(\text{MgY}^{2-}) < \beta_{\text{усл}}(\text{MY}^{n-4}).$$

В результате реакции замещения выделяются ионы Mg^{2+} в количестве, эквивалентном содержанию определяемого иона металла, которое определяют прямым титрованием раствором ЭДТА:



$$\text{В ТЭ } n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-}).$$

В косвенном комплексонометрическом титровании реакции образования комплексономатов сочетают с реакциями осаждения и комплексобразования. Этот прием используют для определения катионов, а также анионов, непосредственно не взаимодействующих с ЭДТА. Например, ионы Na^+ не образуют устойчивых комплексономатов и не могут быть непосредственно оттитрованы раствором ЭДТА. С целью комплексонометрического определения их предварительно осаждают в виде $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; полученный осадок отделяют и растворяют в кислоте. Далее титруют раствором ЭДТА ионы Zn^{2+} , входящие в состав осадка в стехиометрических количествах. Расчеты выполняют на основе баланса числа молей эквивалента соответствующих ионов:

$$n(\text{Na}^+) = n[\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-}).$$

15.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ

При комплексонометрическом определении анионов наибольшее распространение получили методы, основанные на осаждении анионов (например, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , S^{2-} , SCN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} и др.) в виде малорастворимых соединений. С этой целью к аликвотной части анализируемого раствора добавляют в избытке точно фиксированное количество раствора иона-осадителя, выбирая для осаждения ионы металлов, которые удобно титровать раствором ЭДТА.

Возможны различные варианты комплексонометрического определения ионов металла-осадителя:

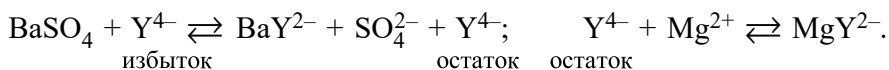
- а) в осадке, после его отделения и последующего растворения;
- б) в анализируемом растворе после отделения осадка;
- в) непосредственно в анализируемом растворе в присутствии образовавшегося осадка (в этом случае определение аниона может быть

точным лишь при условии, что в процессе обратного титрования избытка металла-осадителя раствором ЭДТА осадок не будет растворяться за счет взаимодействия ионов металла, входящего в состав осадка, с ЭДТА).

Например, фосфат-ионы при $\text{pH} = 9,0$ осаждают в виде MgNH_4PO_4 . Осадок отфильтровывают, растворяют в кислоте и после (например, ионообменного) отделения фосфат-ионов титруют раствором ЭДТА ионы магния, содержание которых эквивалентно определяемому количеству фосфат-ионов. Расчет проводят по формуле:

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-}).$$

Сульфат-ионы определяют после предварительного осаждения их в виде BaSO_4 (или PbSO_4) избытком солей соответствующих металлов. Затем определяют комплексонометрически количество ионов бария, оставшихся в фильтрате или в осадке. Обычно отделенный осадок BaSO_4 растворяют в щелочном растворе ЭДТА ($\text{pH} = 12,0\text{--}13,0$), взятом в избытке, который затем оттитровывают стандартным раствором MgCl_2 или ZnSO_4 в присутствии аммиачного буферного раствора при $\text{pH} = 10,0$, применяя индикатор эриохромовый черный Т:



Результаты анализа рассчитывают по формуле

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{Mg}^{2+}).$$

При определении избытка ионов бария в фильтрате осадок отделяют и титруют ионы бария стандартным раствором ЭДТА. В этом случае

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}^{2+}) - n(\text{Y}^{4-}).$$

Комплексонометрическое определение анионов в сочетании с реакциями комплексообразования основано на образовании более устойчивых комплексов определяемых анионов (L) с металлом ML_m^{n-m} , чем комплексонат этого металла MY^{n-4} , т. е. $\beta_{\text{усл}}(\text{ML}_m^{n-m}) > \beta_{\text{усл}}(\text{MY}^{n-4})$. Например, при определении ионов CN^- в анализируемый раствор вводят в избытке точное количество стандартного раствора NiSO_4 , затем избыток ионов Ni^{2+} оттитровывают раствором ЭДТА (в присутствии индикатора мурексида): $\beta_{\text{усл}}(\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}) = 10^{28}$, $\beta_{\text{усл}}(\text{NiY}^{2-}) = 10^{18}$. Тогда

$$n(\text{CN}^-) = n(\text{NiSO}_4) - n(\text{Y}^-).$$

Анионы-окислители (CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , VO_3^- , MoO_4^{2-}) определяют комплексонометрически после восстановления их до соответствующих катионов, в зависимости от природы образующегося катиона применяя

метод прямого или обратного титрования. Так, перманганат-ион восстанавливают гидроксиламином в кислой среде и титруют марганец(II) раствором ЭДТА в щелочной среде: $n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Mn}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-})$. Содержание CrO_4^{2-} в анализируемом растворе определяют, восстанавливая CrO_4^{2-} до хрома(III) (восстановители – гидроксиламин, гидросульфит натрия; $\text{pH} \approx 6$), добавляют при нагревании избыток раствора ЭДТА и затем титруют остаток раствора ЭДТА раствором FeCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = n(\text{Cr}^{3+}) = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{FeCl}_3).$$

Косвенные комплексонометрические методы определения большинства ионов отличаются точностью, быстротой и простотой выполнения и нашли широкое практическое применение.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

В качестве титранта в методе комплексонометрического титрования применяют стандартный раствор ЭДТА. Раствор готовят из двунатриевой соли ЭДТА, кристаллизующейся с двумя молекулами воды. Ее состав отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,242$ г/моль. Применение натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты для приготовления стандартного раствора обусловлено ее лучшей растворимостью в воде по сравнению с кислотой. Так, при 22 °С растворимость ЭДТА составляет 10,8 г на 100 г воды, а ЭДТУ – только 0,2 г на 100 г воды. При приготовлении растворов необходимо учитывать, что вне зависимости от заряда иона металла-комплексобразователя всегда образуются комплексы состава 1:1. Один моль эквивалента ЭДТА $M[1/v_Y(\text{Y})]$, где $1/v_Y = f_{\text{экв}}(\text{Y}) = 1/1$, всегда взаимодействует с одним молем эквивалента металла $M[1/v_M(\text{M})]$, где $1/v_M = f_{\text{экв}}(\text{M}) = 1/1$. Отсюда следует, что один моль эквивалента гексадентатного ЭДТА в реакциях комплексообразования равен его молярной массе. Один моль эквивалента металла должен быть численно равен атомной массе металла, вступающего в реакцию с один молем ЭДТА.

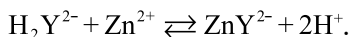
Для выполнения лабораторных работ готовят 500 мл 0,025М-го раствора ЭДТА. Навеска, необходимая для приготовления указанного объема стандартного раствора ЭДТА, составляет:

$$g(\text{ЭДТА}) = 500 \cdot 0,025 \cdot 372,242/1000 = 4,653 \text{ г.}$$

Навеску ЭДТА взвешивают в бюксе на технических весах, переносят в колбу вместимостью 500 мл, тщательно перемешивают (раство-

рение ЭДТА происходит медленно) и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Бюкс после перенесения навески взвешивают на технических весах и по разности двух взвешиваний находят массу навески ЭДТА. Приготовленный раствор перед выполнением стандартизации желательно выдержать.

Установление характеристик раствора ЭДТА. В качестве установочных веществ, применяемых для приготовления первичных стандартов, могут быть использованы металлический цинк (х. ч.), оксид цинка, карбонат кальция. Для установления титра и молярной концентрации эквивалента $c(f_{\text{экв}}(\text{Y})\text{Y})$ ЭДТА необходимо приготовить 100 мл 0,025М-го раствора сульфата цинка, полученного при растворении навески оксида цинка в серной кислоте. Реакция взаимодействия ЭДТА с ионами цинка может быть записана в виде:



Для приготовления 100 мл 0,025М-го раствора установочного вещества необходимо взять на аналитических весах навеску $\sim 0,2$ г оксида цинка (х. ч.). Учитывая, что значение фактора эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{ZnO}) = 1/1$, навеску оксида цинка вычисляют по формуле

$$g(\text{ZnO}) = 100 \cdot 0,025 \cdot 81,39/1000 = 0,2035 \text{ г}.$$

Навеску ZnO взвешивают в бюксе сначала на технических, а затем на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу (пользуясь воронкой) вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 1М-ной серной кислоты и после полного растворения навески раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатком оксида цинка взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу оксида цинка, перенесенного в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор используют для стандартизации раствора ЭДТА.

Расчет титриметрических характеристик раствора установочного вещества приведен в разд. 12.7.

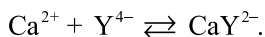
Выполнение определения. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют раствор аммиака (1:5) до появления белого осадка гидроксида цинка, а потом, до полного его растворения, 10 мл аммиачного буферного раствора, на кончике шпателя индикатор эриохромовый черный Т и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования.

Расчет титриметрических характеристик ЭДТА проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 2. Определение кальция

Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии мурексида, эриохромового черного Т или другого индикатора.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Образующийся хелат обладает невысокой устойчивостью, $\lg \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,7$. Ионы водорода, выделяющиеся в процессе титрования, приводят к смещению равновесия данной реакции в сторону разрушения комплекса.

Из рис. 15.4 видно, что логарифм условной константы устойчивости комплекса CaY^{2-} сильно зависит от pH раствора. Так, при $\text{pH} = 4,0$ $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 0,42$, при $\text{pH} = 8$ $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 8,4$, а при $\text{pH} = 11$ $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-}) = 10,62$. Поэтому оптимальным pH для определения ионов кальция будет $\text{pH} = 11$.

При использовании металлоиндикаторов для фиксирования конечной точки титрования необходимо учитывать устойчивость комплекса металлоиндикатора с титруемым металлом. Так, при титровании с эриохромовым черным Т изменение окраски в конечной точке титрования недостаточно четкое, что можно объяснить незначительной устойчивостью образующегося металлоиндикаторного комплекса. Например, при $\text{pH} = 8$ $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaInd}^-) = 5,4 - 3,6 = 1,8$, при $\text{pH} = 11$ $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{CaInd}^-) = 5,4 - 0,7 = 4,7$. При $\text{pH} = 8,0$ эриохромовый черный Т не может быть использован в качестве металлоиндикатора ввиду незначительной устойчивости металлоиндикаторного комплекса, а при $\text{pH} = 11,0$ титрование возможно. Для получения более резкого изменения окраски индикатора в конечной точке титрования к анализируемому раствору перед титрованием можно добавить небольшое количество комплексоната магния. Переход окраски индикатора в конечной точке титрования становится очень четким. При этом исчезает окраска комплекса магния с эриохромовым черным Т и появляется окраска свободного индикатора.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025М); аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 10$); эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в отношении 1 : 100); раствор комплексоната магния (0,025М).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 1 мл раствора комплексоната магния, индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя и после полного растворения

индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет содержания кальция проводят по формулам:

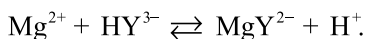
$$\text{в ТЭ } n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Ca}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Ca}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(\text{ЭДТА}) V_{\text{п}}].$$

Работа 3. Определение магния

Комплексонометрическое определение магния основано на прямом титровании ионов магния раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т:



Образующийся комплекс малоустойчив ($\lg \beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,7$). Комплексонометрически могут быть оттитрованы только те металлы, константы устойчивости которых больше 10^8 . Реакция комплексообразования ионов магния с ЭДТА идет сравнительно медленно. Условная константа устойчивости комплексоната магния, как и в случае комплексоната кальция, зависит от pH раствора (см. рис. 15.4). Оптимальным для титрования магния является $\text{pH} = 10,0$. При этом логарифм условной константы устойчивости комплексоната магния будет равен: $\lg \beta(\text{MgY}^{2-}) = 8,7 - 0,45 = 8,25$.

Увеличение pH раствора приводит к выпадению осадка гидроксида магния. Ввиду того что комплекс магния с ЭДТА относится к неустойчивым комплексам, определению будут мешать почти все металлы, образующие комплексы с ЭДТА, однако они будут находиться в очень незначительных количествах, так как титрование проводят в щелочной среде. Металлы, ионы которых образуют с эриохромовым черным Т комплексы более устойчивые, чем магниевые, будут блокировать индикатор и мешать определению, например медь, никель, алюминий и железо. Для устранения их влияния вводят маскирующие реагенты.

При титровании ионов магния с эриохромовым черным Т в качестве индикатора переход окраски индикатора в конечной точке титрования очень четкий, что объясняется достаточной устойчивостью комплекса ионов магния с эриохромовым черным Т. Логарифм условной константы устойчивости магния с эриохромовым черным Т при $\text{pH} = 10,0$ составляет: $\lg \beta(\text{MgInd}^{2-}) = 7 - 1,6 = 5,4$, для кальция $\lg \beta(\text{CaInd}^{2-}) = 3,8$ (при $\text{pH} = 10,0$).

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025М); аммиачный буферный раствор (рН = 10); эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100).

Выполнение работы. Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех схожих результатов. Расчет содержания магния проводят по формулам:

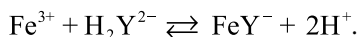
$$\text{в ТЭ } n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Mg}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Mg}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(\text{ЭДТА}) \cdot 1000 \cdot V_{\text{п}}].$$

Работа 4. Определение железа(III)

Определение железа(III) основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии салициловой или сульфосалициловой кислоты, тайрона, роданидов, хромазуrola S, бензогидроксамовой кислоты. Реакция протекает по уравнению



Железо(III) образует с ЭДТА один из самых устойчивых комплексов, $\lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 25,16$. Высокое значение константы устойчивости комплексона железа позволяет проводить титрование в кислых средах при $\text{pH} \leq 4,0$. Проводить титрование при $\text{pH} > 3,0$ нецелесообразно, так как образуется гидроксид железа, что увеличит погрешность определения. Наиболее удобно проводить титрование при $\text{pH} = 3,5$, при данной кислотности раствора логарифм условной константы устойчивости комплексона железа равен $\lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 13,2$. Титрование железа возможно и при более низких значениях рН раствора (см. рис. 15.4), но при этом значительно возрастает коэффициент побочной реакции протонирования ЭДТА, что приводит к уменьшению условной константы устойчивости комплексона железа.

Железо(II) также образует с ЭДТА комплекс, но устойчивость этого комплекса ($\lg \beta(\text{FeY}^{2-}) = 14,33$) значительно меньше устойчивости

комплексоната железа(III). При $pH = 3,5$ железо(II) с ЭДТА не взаимодействует, поэтому перед титрованием его необходимо окислить до железа(III) нагреванием с HNO_3 или добавлением пероксида водорода. Определение в кислых средах более избирательно. Определению железа(III) не мешают Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . Однако металлы, взаимодействующие с ЭДТА в кислых растворах, такие как Th^{IV} , Bi^{3+} , In^{3+} , Te^{2+} , Sc^{3+} и Hg^{2+} , мешают определению. Железо может быть отделено от мешающих ионов экстракцией метилизобутилкетонем. При комплексонометрическом титровании ионов железа(III) с индикаторами, изменяющими свою окраску при низких значениях pH , переход окраски индикатора не очень четкий из-за низкой интенсивности окраски индикатора ($\varepsilon \approx 10^3$). Для увеличения скорости реакции комплексообразования титрование проводят при нагревании до $60^\circ C$.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); сульфосалициловая кислота (5%-й раствор); ацетатный буферный раствор.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, нагревают до $60^\circ C$, добавляют 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой к желтой. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет содержания железа (III) проводят по формулам:

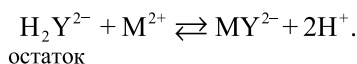
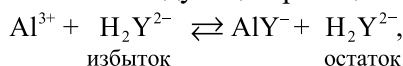
$$\text{в ТЭ } n(Fe^{3+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(Fe^{3+}) V_k / (1000 \cdot V_n),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(Fe^{3+}) V_k / [M(\text{ЭДТА}) V_n].$$

Работа 5. Определение алюминия

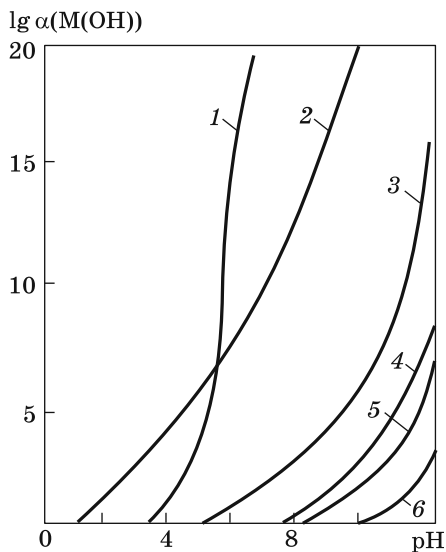
Комплексонометрическое определение алюминия основано на обратном титровании избытка ЭДТА сульфатом цинка или меди с использованием в качестве индикаторов ксиленолового оранжевого, пирокатехинового фиолетового, хромазуrola S, 1,2-(пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). При этом протекают следующие реакции:



Алюминий образует с ЭДТА прочный комплекс, $\lg \beta(\text{AlY}^-) = 16,13$. Однако в слабокислых растворах ионы алюминия присутствуют в виде кинетически инертных аква- и оксокомплексов. При $\text{pH} < 3$ образование гидроксокомплексов подавляется, но условная константа устойчивости очень мала, что делает невозможным титрование. Так, при $\text{pH} = 2,0$ $\lg \beta(\text{AlY}^-) = 16,1 - 13,5 = 2,6$, а при $\text{pH} = 5$ $\lg \beta(\text{AlY}^-) = 16,1 - 6,5 = 9,6$.

Увеличение pH раствора приводит к увеличению логарифма условной константы устойчивости комплексоната алюминия, но при $\text{pH} = 5,0$ начинается гидролиз ионов алюминия, что опять же приводит к уменьшению логарифма условной константы устойчивости этого комплекса (это хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 15.10).

Рис. 15.10. Влияние pH раствора на коэффициенты побочных реакций образования гидроксокомплексов некоторых металлов: 1 – алюминий; 2 – железо(III); 3 – свинец; 4 – марганец; 5 – магний; 6 – кальций



Реакция образования комплексоната алюминия протекает очень медленно. Так, период полуобмена молекулы воды в аквакомплексе алюминия составляет 7,5 с. Для увеличения скорости реакции растворы перед титрованием нагревают.

Определению алюминия не мешают Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{IV} , а также другие металлы, устойчивость комплексонатов которых меньше устойчивости комплексоната алюминия.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); раствор сульфата цинка (0,025M); раствор ацетата натрия (0,2M); хлороводородная кислота (1M); ксиленоловый оранжевый (смесь с нитратом калия в отношении 1 : 100).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 20 мл 0,025М-го раствора ЭДТА, нагревают до кипения и оставляют на кипящей водяной бане на 10 мин. После охлаждения добавляют 2 мл 1М-го раствора HCl и устанавливают $pH = 5,0$ добавлением 0,2М-го раствора CH_2COONa . Затем добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и после полного растворения индикатора титруют раствором сульфата цинка до изменения окраски раствора от желтой к красной. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов.

Хорошие результаты получаются при титровании алюминия в присутствии индикатора ПАН.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025М); ацетат аммония (50%-й раствор); раствор сульфата меди (0,025М); ПАН (1%-й раствор).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 20 мл раствора ЭДТА, разбавляют водой до 100 мл, приливают 5 мл раствора ацетата аммония и нагревают на водяной бане до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 1 мин прибавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора от желтой через зеленую до фиолетовой. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчет содержания алюминия проводят по формулам:

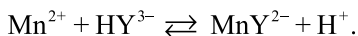
$$\text{в ТЭ } n(Al^{3+}) = n(\text{ЭДТА}) - n(ZnSO_4);$$

$$m = [c(\text{ЭДТА}) V(\text{ЭДТА}) - c(ZnSO_4) \bar{V}(ZnSO_4)] M(Al^{3+}) V_K / (1000 \cdot V_n),$$

$$m = [T(\text{ЭДТА}) V(\text{ЭДТА}) - c(ZnSO_4) \bar{V}(ZnSO_4)] M(Al^{3+}) V_K / [M(\text{ЭДТА}) V_n].$$

Работа 6. Определение марганца(II)

Комплексонометрическое определение марганца основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т, пирокатехинового фиолетового, фталеинкомплексона или мурексида. Реакция комплексообразования соответствует уравнению



ЭДТА образует с марганцем устойчивый комплекс ($\lg \beta(MnY^-) = 14,04$). Титрование выполняют при $pH = 10$, так как в этом случае логарифм условной константы устойчивости комплексоната марганца

принимает наибольшее значение – 13,55 (сравните с $\lg \beta(\text{MnY}^-) = 11,7$ при $\text{pH} = 8,0$). Для предотвращения окисления Mn^{2+} в качестве восстановителя используют гидроксилламин или аскорбиновую кислоту. При высоких концентрациях Mn^{2+} возможно выпадение осадка гидроксида марганца; это можно предотвратить добавлением триэтаноламина, удерживающего марганец в растворе в виде малоустойчивого комплекса. При этом очень важно добавить аскорбиновую кислоту, так как в противном случае Mn^{2+} окислится до Mn^{3+} и будет образовываться комплекс Mn^{3+} с триэтаноламином, который комплексонометрически не титруется. Также следует иметь ввиду, что Mn^{2+} можно титровать в присутствии железа и алюминия.

Определению марганца мешают щелочноземельные металлы и магний, часто сопутствующие ему в промышленных и природных объектах. Кальций и магний могут быть замаскированы с помощью фторид-ионов. Для отделения марганца от щелочноземельных металлов и магния может быть использована тиаоацетамид.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025М); аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 10$); триэтаноламин (25%-й раствор); аскорбиновая кислота; эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в отношении 1 : 100).

Выполнение определения. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 2 мл триэтаноламина, аскорбиновую кислоту на кончике шпателя и аммиачный буферный раствор до установления $\text{pH} = 10,0$. На кончике шпателя прибавляют индикатор эриохромовый черный Т и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красной к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчеты проводят по формулам:

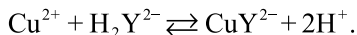
$$\text{в ТЭ } n(\text{Mn}^{2+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Mn}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Mn}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(\text{ЭДТА}) V_{\text{п}}].$$

Работа 7. Определение меди(II)

Определение меди основано на прямом титровании ее раствором ЭДТА, сопровождающегося образованием устойчивого комплекса, $\lg \beta(\text{CuY}^-) = 18,8$. Реакция комплексообразования соответствует уравнению



В качестве индикаторов при комплексонометрическом определении ионов меди используют мурексид, хромазуrol S, пирокатехиновый фио-

летовый (ПКФ), ПАН, ПАР. При титровании с мурексидом или ПКФ большое значение имеет концентрация аммиака в растворе, так как титрование проводят в среде аммиачного буферного раствора. Увеличение концентрации аммиака приводит к образованию аммиачного комплекса (см. рис. 15.6), и, как следствие этого, происходит разрушение металлоиндикаторного комплекса как менее устойчивого. Например, логарифм условной константы устойчивости комплекса меди с ПКФ при $pH = 7,0$ равен 8,7, а устойчивость аммиаката меди значительно больше – логарифм константы устойчивости аммиаката меди равен 12,0. Наиболее резкое изменение окраски раствора наблюдается при $pH = 7,0-8,0$. Избирательность определения в этом случае мала.

При титровании в присутствии ПАР или ПАН используют слабокислую среду, что позволяет повысить избирательность определения. Все металлы, условные константы устойчивости которых с ЭДТА меньше 10^{11} , не мешают определению. Оптимальным для комплексонометрического определения меди с ПАР или ПАН будет $pH = 5,0$. При этом $\lg \beta(CuY^-) = 18,8 - 6,5 = 12,3$; $\lg \beta(CuПАН) = 16,0 - 7,2 = 8,8$ (для сравнения $\lg \beta^{усл}(CuПАН) = 3,6$).

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); ПАН (1%-й раствор); ацетатный буферный раствор ($pH = 5$).

Выполнение работы. Анализируемый раствор, полученный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора и нагревают до 70–80 °С. В горячий раствор добавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от фиолетовой к зеленой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования. Расчет содержания меди проводят по формулам:

$$\text{в ТЭ } n(Cu^{2+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(Cu^{2+}) V_k / (1000 \cdot V_n),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(Cu^{2+}) V_k / [M(\text{ЭДТА}) V_n].$$

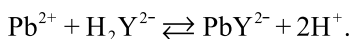
Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); раствор аммиака (1:5); хлорид аммония (1M-ный раствор); мурексид (смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100); универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, полученный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), прибавляют раствор

аммиака до $pH = 8$ (по универсальной индикаторной бумаге) и затем приливают 10 мл раствора хлорида аммония. На кончике шпателя прибавляют индикатор мурексид и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от зеленой к фиолетовой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования. Расчет содержания меди проводят по формулам, приведенным в первом способе определения.

Работа 8. Определение свинца(II)

Комплексонометрическое определение свинца основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии индикаторов эриохромового черного Т, ксиленолового оранжевого (КО), ПКФ. Реакция комплексообразования соответствует уравнению



Свинец образует с ЭДТА достаточно устойчивый комплекс, $\lg \beta(PbY^{2-}) = 18,0$. Лучшими условиями для определения свинца будут слабокислые растворы с $pH = 5,0 - 6,0$ в присутствии индикатора КО. При этом условная константа комплексообразования комплексоната свинца $\lg \beta^{усл}(PbY^{2-}) = 9,6$, а условная константа устойчивости металлоиндикаторного комплекса при $pH = 5,0$ будет $\lg \beta(PbKO) = 7,0$, что обеспечивает достаточно четкий переход окраски от красной к желтой. В качестве буферного раствора можно использовать ацетатный, но концентрация ацетат-ионов при этом должна быть небольшой, так как при увеличении концентрации ацетат-ионов переход окраски значительно растягивается. Лучше использовать уротропиновый буферный раствор.

Титрование в кислой среде отличается большой избирательностью, щелочноземельные металлы и магний не мешают определению. Однако большое значение имеет определение свинца в щелочной среде при $pH = 10$ с индикатором эриохромовым черным Т. Определение ведут в присутствии тартрат-ионов, являющихся комплексообразующим реагентом и предотвращающих осаждение гидроксида свинца $Pb(OH)_2$. При титровании следует избегать большого избытка тартрат-ионов, так как при этом значительно уменьшается условная константа устойчивости комплексоната свинца ($\lg \beta^{усл}(PbY^{2-}) = 12,7$). Определению мешают Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , щелочноземельные металлы и магний. Мешающее влияние Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} может быть устранено введением в раствор цианид-ионов, Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} – введением в раствор триэтанолamina. Свинец может быть отделен от сопутствующих ионов осаждением в виде $PbSO_4$.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); ацетатный буферный раствор (рН = 5); ксиленоловый оранжевый (смесь с нитратом калия в отношении 1:100).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, на кончике шпателя индикатор КО и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до желтой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчет содержания свинца проводят по формулам:

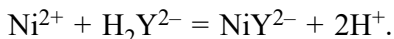
$$\text{в ТЭ } n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{ЭДТА});$$

$$m = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Pb}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{п}}),$$

$$m = T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Pb}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(\text{ЭДТА}) V_{\text{п}}].$$

Работа 9. Определение никеля(II)

Определение никеля основано на прямом титровании его раствором ЭДТА, приводящим к образованию устойчивого комплекса; логарифм константы устойчивости ионов никеля с ЭДТА равен 18,62. Реакция комплексообразования соответствует уравнению



В качестве индикаторов при определении никеля используют пиридил-азорезорцин (ПАР), пиридилазонафтол (ПАН), мурексид, пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) и другие индикаторы.

При титровании с пирокатехиновым фиолетовым или мурексидом большое значение имеет концентрация аммиака в растворе, так как титрование проводится в аммиачном буферном растворе. Увеличение концентрации аммиака приводит к образованию довольно устойчивого аммиачного комплекса. Например, логарифм константы устойчивости ионов никеля с ПФК равен 9,4, тогда как логарифм общей константы устойчивости аммиаката никеля равен 8,5, что сильно затруднит установление конечной точки титрования. При использовании мурексида в качестве индикатора его логарифм константы устойчивости с ионами никеля будет равен 11,3. Титрование проводят при рН ≈ 9. Избирательность определения будет низкой.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025M); раствор аммиака (9M); мурексид (смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100).

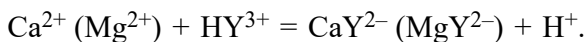
Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тща-

тельно перемешивают. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят аликвотную часть раствора (10 мл), прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 3 мл 9М-ного раствора аммиака и на кончике шпателя индикатор мурексид. Титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от желтой до фиолетовой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам:

$$\begin{aligned} \text{в ТЭ } n(\text{Ni}^{2+}) &= n(\text{ЭДТА}); \\ m &= c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Ni}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 \cdot V_{\text{н}}), \\ m &= T(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) M(\text{Ni}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(\text{ЭДТА}) V_{\text{н}}]. \end{aligned}$$

Работа 10. Определение жесткости воды

Комплексометрическое определение жесткости воды основано на совместном титровании ионов кальция и магния раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т. Логарифмы констант устойчивости комплексов кальция и магния с ЭДТА соответственно равны 10,7 и 8,7. Различие в величинах логарифмов констант устойчивости комплексонов составляет 2 единицы, что не позволяет оттитровать каждый элемент в отдельности, поэтому определяют общую жесткость. Реакция комплексообразования соответствует уравнению



При определении жесткости воды ее выражают в молях эквивалентов на литр или в градусах жесткости. Различают немецкие и французские градусы жесткости. Например, при титровании 100 мл воды, 1 мл 0,01М-го раствора ЭДТА соответствует 0,561 немецкого и 1,001 французского градуса жесткости.

Реактивы. Раствор ЭДТА (0,025М); аммиачный буферный раствор; эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в отношении 1 : 100).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя индикатор эриохромовый черный Т. После полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчет количества определяемого вещества проводят по формуле:

$$g = c(\text{ЭДТА}) \bar{V}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000 / V_{\text{н}} [\text{ммоль-экв} / \text{л}].$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем сущность метода комплексонометрического титрования?
2. Какими свойствами обладает ЭДТА? Приведите структурную формулу ЭДТА.
3. Какие ионные формы ЭДТА присутствуют в растворе в интервалах значений pH: 3–6; 6–10 и при pH = 10? Напишите реакции комплексообразования ионов металлов с ЭДТА при различных значениях pH.
4. Что называют дентатностью лиганда? Какова дентатность ЭДТА как лиганда?
5. Расскажите о хелатном эффекте. Какими свойствами обладают хелаты и с какой целью их применяют в аналитической химии?
6. В чем аналитическое преимущество реакций комплексообразования ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} с ЭДТА по сравнению с NH_3 ?
7. Приведите структурные формулы комплексонов Mg^{2+} , Fe^{3+} , Th^{IV} . Какова стехиометрия взаимодействия разнозарядных ионов металлов с ЭДТА? Чему равен 1 моль-экв ЭДТА при титровании солей MgCl_2 , FeCl_3 раствором ЭДТА?
8. Напишите выражения концентрационной и условной констант устойчивости комплексов CaY^{2-} , AlY^- , ThY .
9. Влияние каких процессов учитывает условная константа устойчивости?
10. Какое практическое значение имеет условная константа устойчивости комплексонов?
11. Рассчитайте $\beta^{\text{усл}}(\text{CaY}^{2-})$ при различных значениях pH и объясните, почему титрование ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА проводят при pH = 10, а не в кислой среде?
12. Почему ионы трехвалентных металлов титруют раствором ЭДТА в кислой среде, а щелочноземельных – в щелочной?
13. Какие факторы влияют на выбор оптимальных условий комплексонометрического титрования?
14. Почему комплексонометрическое титрование проводят в присутствии буферного раствора?
15. Как можно предотвратить образование гидроксидов ионов металлов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} при их титровании раствором ЭДТА в щелочной среде?
16. В каких координатах строят кривые комплексонометрического титрования?
17. Какие факторы влияют на скачок комплексонометрического титрования?
18. Назовите способы определения конечной точки титрования.

19. Какие соединения называют металлоиндикаторами (pM-индикаторами)? Напишите структурные формулы эриохромового черного Т и ксиленолового оранжевого.
20. Каким требованиям должны удовлетворять металлоиндикаторы?
21. Напишите уравнения химических реакций, происходящих: *a* – при титровании ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т до начала титрования; *б* – в промежуточных точках до ТЭ; *в* – в ТЭ.
22. Сформулируйте правило выбора металлоиндикатора. Каким должен быть интервал pH изменения окраски металлоиндикатора?
23. В каких случаях применяют способы прямого, обратного титрования и титрования заместителя? Приведите примеры и схемы расчета.
24. Как проводят комплексонометрическое определение анионов SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ?
25. Как повысить селективность комплексонометрического титрования?
26. Как проводят раздельное комплексонометрическое определение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в смеси?
27. Как можно устранить мешающее действие ионов Fe^{3+} при определении общей жесткости воды?
28. Предложите способ комплексонометрического определения:
 - а) ионов Mg^{2+} в присутствии Ni^{2+} , Zn^{2+} ;
 - б) ионов Fe^{3+} в присутствии Cr^{3+} ;
 - в) ионов Al^{3+} в присутствии Cu^{2+} .
29. Рассчитайте теоретическую навеску металлического цинка для установления характеристик ~0,0500М-го раствора ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на ее титрование после растворения расходовалось 10,00 мл этого раствора. (Ответ: 0,0325 г.)
30. Из навески 1,200 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилит избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 10,00 мл 0,1000М-го раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 8,00 мл 0,05105М-го раствора ZnSO_4 . Рассчитайте процентное содержание хромат-ионов в образце. (22,87%.)
31. К раствору хлорида алюминия в присутствии ацетатного буферного раствора прилито 25,00 мл 0,1000М-го раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 12,50 мл 0,0500М-го раствора ZnSO_4 с индикатором ксиленоловым оранжевым. Рассчитайте содержание хлорида алюминия в растворе в граммах. (0,2503 г.)
32. Рассчитайте $\lg \beta^{\text{усл}}$ комплекса CdY^{2-} при pH = 9,00 в среде аммиачного буферного раствора, если $\lg \alpha(\text{Cd}, \text{NH}_3) = 3,4$. (11,76.)

33. Рассчитайте логарифм условных констант устойчивости комплексоната MgY^{2-} при $\text{pH} = 5,00; 8,00; 11,00$. Для решения задачи пользуйтесь данными в приведенных ранее таблицах. (2,19; 6,39; 8,52.)
34. Рассчитайте минимальное значение pH , при котором возможно комплексонометрическое определение: а) Zn^{2+} ; б) Ca^{2+} . Для решения задачи пользуйтесь данными в приведенных ранее таблицах. ($\text{pH} = 3$; $\text{pH} = 7$.)
35. Вычислите процентное содержание CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,0000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 100 мл, на титрование 20 мл для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} затратили 19,25 мл 0,05140М-го раствора ЭДТА, а на титрование Ca^{2+} израсходовали 6,26 мл раствора ЭДТА. ($\text{CaCO}_3 - 16,0\%$; $\text{MgCO}_3 - 28,1\%$.)
36. Из навески 0,8500 г сплава, содержащего цинк и медь, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование цинка и меди в 10,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,05000М-го раствора ЭДТА. В другой порции раствора объемом 20,00 мл замаскировали медь и на титрование цинка израсходовали 10,80 мл того же раствора ЭДТА. Рассчитайте процентное содержание меди и цинка в сплаве. ($\text{Cu} - 54,96\%$; $\text{Zn} - 20,64\%$.)

ЛИТЕРАТУРА

- Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / пер. с англ. А. И. Волкова. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / пер. с нем. Ю. И. Вайнштейна. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- Умланд Ф., Янсен Ф., Тириг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практическое применение / пер. с нем. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
- Бишоп Э. Индикаторы. Справочное руководство: в 2 т. / под ред. Э. Бишоп: пер. с англ. под ред. И. Н. Марова. – М.: Мир, 1976. Т. 1 – 496 с.; Т. 2 – 446 с.
- Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
- Юрист И. М., Талмуд М. М. Селективное комплексонометрическое титрование. – М.: Наука, 1993. – 230 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ*

Формула вещества	K_s	Формула вещества	K_s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	CoS, α	$4,0 \cdot 10^{-21}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CoS, β	$2,0 \cdot 10^{-25}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-21}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	CrPO ₄ (фиолетовый)	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CrPO ₄ (зеленый)	$2,0 \cdot 10^{-23}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CuCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$1 \cdot 10^{-32}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-20}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$		
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахит)	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ⁻)	$8,0 \cdot 10^{-16}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (свежеосажденный)	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$		
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-39}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$		
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$5,5 \cdot 10^{-6}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
		MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$
CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Co(OH) ₂ (голубой)	$6,3 \cdot 10^{-15}$	MnC ₂ O ₄	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Co(OH) ₂ (розовый, свежеосажденный)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	MnNH ₄ PO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

Окончание прилож. 1

Формула вещества	K_s	Формула вещества	K_s
$Mn(OH)_2$ (Mn^{2+} , $2OH^-$)	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$Mn(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-36}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$Mn(OH)_4$	$1,0 \cdot 10^{-56}$	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	$3,5 \cdot 10^{-46}$
MnS (бледно-розовый)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
MnS (зеленый)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	$2,3 \cdot 10^{-25}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
NiC_2O_4	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$Ni(OH)_2$ (свежеосажденный)	$2,0 \cdot 10^{-15}$	SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$Ni(OH)_2$ (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-18}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
NiS , α	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
NiS , β	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
NiS , ν	$2,0 \cdot 10^{-26}$	$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$PbCO_3$	$7,5 \cdot 10^{-14}$	ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$
PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$Zn(OH)_2$ (Zn^{2+} , $2OH^-$)	$1,2 \cdot 10^{-17}$
$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
		ZnS , α	$1,6 \cdot 10^{-24}$
		ZnS , β	$2,5 \cdot 10^{-22}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ*

Название	Формула	K_a	pK_a
<i>Кислоты</i>			
Адипиновая K_1 K_2	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$ $5,1 \cdot 10^{-6}$	4,26 5,30
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотистоводородная	HN_3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Азотноватистая K_1 K_2	$H_2N_2O_2$	$6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,9 \cdot 10^{-12}$	7,21 11,54
Акриловая	$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
α -Аланин	$CH_3CH(NH_2)COOH$	$1,35 \cdot 10^{-10}$	9,87
β -Аланин	$NH_2(CH_2)_2COOH$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	10,23
Аминоуксусная (глицин)	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,78
Аскорбиновая K_1 K_2	$CH_2(OH)CH(OH)\overset{\text{O}}{\text{C}}(OH)=C(OH)CO$	$9,1 \cdot 10^{-5}$ $4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,2 \cdot 10^{-5}$	4,21
Борная (орто) K_1	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борная (тетра) K_1 K_2	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Бромноватистая	$HBrO$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,60
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Валериановая (изо)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
Ванадиевая (орто) K_2 K_3	H_3VO_4	$1,1 \cdot 10^{-9}$ $4,0 \cdot 10^{-15}$	8,95 14,4
Винная K_1 K_2	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Вольфрамовая	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Галловая	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германиевая K_1 K_2	H_4GeO_4	$1,7 \cdot 10^{-9}$ $2,0 \cdot 10^{-13}$	8,78 12,7
Гидросернистая (дитионистая) K_2	$H_2S_2O_4$	$3,55 \cdot 10^{-3}$	2,45
Гидрохинон (1,4-дигидробензол)	$C_6H_4(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолевая	$CH_2(OH)COOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
Глицериновая	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Глутаминовая K_1 K_2	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-10}$	4,33 9,92
Глутаровая K_1 K_2	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$ $5,4 \cdot 10^{-6}$	4,43 5,27
Глюконовая	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHON})_4\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Двумолибденовая	$\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
Дихромовая K_2	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионовая K_1 K_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$ $4,0 \cdot 10^{-4}$	0,2 3,4
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Железисто-синеродистая K_3 K_4	$\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $4,5 \cdot 10^{-5}$	2,57 4,35
Иодная K_1 K_2 K_3	H_5IO_6 (HIO_4)	$2,8 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-9}$ $1,05 \cdot 10^{-15}$	1,55 8,27 14,98
Иодноватая	HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,79
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Коричная (транс)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Коричная (цис)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
м-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	10,01
о-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
п-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	10,17
Кремневая (орто) K_1 K_2 K_3	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-11}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$	9,9 11,8 13,7
Лимонная K_1 K_2 K_3	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,76 6,40

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Малеиновая K_1 K_2	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $5,9 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,23
Малоновая K_1 K_2	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-6}$	2,85 5,70
Марганцовистая K_1 K_2	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$	~ 1 10,15
Масляная	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	3,41
Молибденовая K_1 K_2	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$	2,54 3,86
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая K_1 K_2 K_3	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$ $1,05 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$	2,22 6,98 11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,1 \cdot 10^{-10}$	9,29
o-Нитробензойная	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
m-Нитробензойная	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45
p-Нитробензойная	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,44
8-Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пикриновая	$\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	$5,1 \cdot 10^{-1}$	0,29
Пирокатехин (1,2-дигидробензол) K_1	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин (1,3-дигидробензол)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,44
Роданистоводородная	HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Себациновая K_1 K_2	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ $6,0 \cdot 10^{-6}$	4,40 5,22

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Селенистая K_1 K_2	H_2SeO_3	$2,4 \cdot 10^{-3}$ $4,8 \cdot 10^{-9}$	2,62 8,32
Селенистоводородная K_1 K_2	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,0
Селеновая K_2	H_2SeO_4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,88
Серная K_2	H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,76 7,20
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,89
Синильная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Сульфаминовая	H_2NSO_3H	$1,05 \cdot 10^{-1}$	0,98
Сульфаниловая	$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Сульфосалициловая K_2 K_3	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-12}$	2,86 11,74
Сурьмяная	$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Теллуристая K_1 K_2	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-8}$	2,57 7,74
Теллуристоводородная K_1 K_2	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-11}$	2,64 11
Теллуровая K_1 K_2 K_3	H_6TeO_6	$2,0 \cdot 10^{-8}$ $1,1 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-15}$	7,70 10,95 15
Тиосерная K_1 K_2	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Угольная K_1 K_2	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая K_1 K_2	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$	1,80 6,70
Фосфорная (орто) K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $4,2 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,21 12,38
Фосфорная (пиро) K_1 K_2 K_3 K_4	$H_4P_2O_7$	$3,0 \cdot 10^{-2}$ $2,3 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $4,3 \cdot 10^{-10}$	1,52 2,64 6,70 9,37
Фосфорноватая K_1 K_2 K_3 K_4	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $1,6 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-8}$ $9,3 \cdot 10^{-11}$	2,20 2,81 7,27 10,03
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
о-Фталевая K_1 K_2	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $4,0 \cdot 10^{-6}$	2,95 5,40
м-Фталевая K_1 K_2	$C_6H_4(COOH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$	3,70 4,60
п-Фталевая K_1 K_2	$C_6H_4(COOH)_2$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$	3,54 4,46
Фтористоводородная (плавиковая)	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Фторофосфорная K_1 K_2	$H_2[PO_3F]$	$2,8 \cdot 10^{-1}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	0,55 4,80
Фумаровая K_1 K_2	$HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$ $4,2 \cdot 10^{-5}$	3,03 4,38

Продолжение прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Хлористая	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хлоруксусная	CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая K_1 K_2	H_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$	0,98 6,50
Хромотроповая K_1 K_2	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$	$4,4 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-16}$	5,36 15,6
Циановая	HCNO	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
Щавелевая K_1 K_2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Этилендиамин- тетрауксусная K_1 K_2 K_3 K_4	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-7}$ $1,1 \cdot 10^{-11}$	1,99 2,67 6,27 10,95
Яблочная K_1 K_2	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$ $8,9 \cdot 10^{-6}$	3,46 5,05
Янтарная K_1 K_2	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$ $2,3 \cdot 10^{-6}$	4,21 5,63
Основания			
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Бария гидроксид K_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин K_1 K_2	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$	9,03 10,25
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	8,02
Гуанидин	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,52
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \cdot 10^{-14}$	13,15

Окончание прилож. 2

Название	Формула	K_a	pK_a
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Кальция гидроксид K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	3,28
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
α -Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
β -Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Гидроксихинолин	$C_9H_7NO + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид K_1 K_2	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,35 \cdot 10^{-13}$	11,87
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	4,09
Уротропин (гексаметилентетрамин)	$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин	$C_9H_7N + H_2O$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,20
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,33
Этилендиамин K_1 K_2	$H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-8}$	3,92 7,01

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ*

Окислительно-восстановительная система	E^0 , В
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,73
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,48
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,39
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,30
$\text{MgO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,08
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,77
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,72
$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,70

* Справочник химика. Изд. 2-е. – М.: Химия, 1965. – Т. 3.

Продолжение прилож. 3

Окислительно-восстановительная система	$E^0, \text{В}$
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{I}^- + 4\text{OH}^-$	0,56
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
$\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$	0,54
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,35
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,30
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,27
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_4^+$	0,27
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,23
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,21
$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,20
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,17
$\text{HCO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,17
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
$\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2e^- = \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	0,15
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	0,06
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,04
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U}(\text{OH})_4$	0,04

Окончание прилож. 3

Окислительно-восстановительная система	$E^0, В$
$HCOOH + 2H^+ + 2e^- = HCOH + H_2O$	0,01
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$	-0,01
$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	-0,37
$2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4 + 2H_2O$	-0,39
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,41
$2S + 2e^- = S_2^{2-}$	-0,48
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,83
$HCOO^- + 2H_2O + 2e^- = HCOH + 3OH^-$	-1,14
$N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,15
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66

**ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ЛОГАРИФМЫ СТУПЕНЧАТЫХ (K_n)
И ОБЩИХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
(β_n) НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
С РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ***

Лиганд	Ион металла	$lg K_1$	$lg K_2$	$lg K_3$	$lg K_4$	$lg K_5$	$lg K_6$
Аммиак NH_3	Ag^+	3,37	3,84				
	Cd^{2+}	2,65	2,10	1,44	0,93	-0,32	-1,66
	Co^{2+}	1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	-0,74
	Co^{3+}	7,3	6,7	6,1	5,6	5,05	4,41
	Cu^+	5,93	4,93				
	Cu^{2+}	4,31	3,67	3,04	2,30	-0,46	
	Hg^{2+}	8,8	8,7	1,50	0,78		
	Ni^{2+}	2,36	1,90	1,55	1,23	0,85	0,42
	Zn^{2+}	2,18	2,25	2,31	1,96		

* Значения констант даны при 25 °С и ионной силе, равной нулю. Взято из: Петерс Д. и др. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. – М.: Химия, 1978. – 816 с.

Продолжение прилож. 4

Лиганд	Ион металла	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Ацетат CH_3COO^-	Ag^+	0,73	-0,09				
	Cd^{2+}	1,30	0,98	0,14	-0,42		
	Cu^{2+}	1,79	1,15				
	Hg^{2+}		8,43 (β_2)				
	Pb^{2+}	2,19	0,72	0,61			
Бромид Br^-	Bi^{3+}	4,30	1,25	0,32			
	Cd^{2+}	2,23	0,77	-0,17	0,10		
	Hg^{2+}	8,94	7,94	2,27	1,75		
	Pb^{2+}	1,65	0,75	0,88	0,22		
	Zn^{2+}	0,22	-0,32	-0,64	-0,26		
Гидроксид OH^-	Al^{3+}	8,98			32,43 (β_4)		
	Bi^{3+}	12,42					
	Cd^{2+}	6,38					
	Co^{2+}	2,80					
	Cu^{2+}	6,66					
	Fe^{2+}	4,5					
	Fe^{3+}	10,95	10,74				
	Hg^{2+}	10,77					
	Ni^{2+}	3,08					
	Pb^{2+}	6,9		13,95 (β_3)			
	Zn^{2+}	4,34		14,23 (β_3)	1,26		
8-Гидрокси- хинолинат (оксинат)	Cd^{2+}	9,43	7,68				
	Ce^{3+}	9,15	7,98				
	Co^{2+}	10,55	9,11				
	Cu^{2+}	13,49	12,73				
	Fe^{2+}	9,83	9,01				
	Fe^{3+}			38,00 (β_3)			
	Mg^{2+}	6,38	5,43				
	Mn^{2+}	8,28	7,17				
	Ni^{2+}	11,44	9,94				
	Pb^{2+}	10,61	8,09				
	UO_2^{2+}	11,25	9,64				
	Zn^{2+}	9,96	8,90				

Продолжение прилож. 4

Лиганд	Ион металла	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Иодид I^-	Bi^{3+}						
	Cd^{2+}	2,10	1,33	1,06	0,92		19,4 (β_6)
	Cu^+		8,85 (β_2)				
	Hg^{2+}	12,87	10,95	3,67	2,37		
	Pb^{2+}	1,26	1,54	0,62	0,50		
Нитрило-триацетат (НТА) $N(CH_2COO)_3^{3-}$	Ba^{2+}	6,41					
	Ca^{2+}	8,17	3,43				
	Cd^{2+}	9,54	5,7				
	Co^{2+}	10,6	3,9				
	Cu^{2+}	12,68					
	Fe^{2+}	8,83					
	Fe^{3+}	15,87	8,45				
	Mg^{2+}	7,00					
	Mn^{2+}	7,44	3,7				
	Ni^{2+}	11,26	4,7				
	Pb^{2+}	11,39					
	Sr^{2+}	6,73					
	Zn^{2+}	10,67	3,0				
Оксалат $C_2O_4^{2-}$	Al^{3+}		13 (β_2)	3,3			
	Cd^{2+}	4,00	1,77				
	Co^{2+}	4,79	1,91				
	Cu^{2+}	6,19	4,04				
	Fe^{2+}		4,52 (β_2)	0,70			
	Fe^{3+}	9,4	6,80	4			
	Mg^{2+}		4,38 (β_2)				
	Mn^{2+}	3,82	1,43				
	Ni^{2+}	5,16	1,35				
	Pb^{2+}		6,54 (β_2)				
	Zn^{2+}	5,00	2,36				
Тиосульфат $S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8,82	4,64	0,69			
	Cd^{2+}	3,92	2,52				
	Cu^+	10,35	1,92	1,44			

Продолжение прилож. 4

Лиганд	Ион металла	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
	Hg ²⁺		20,27 (β_2)	2,40	1,35		
	Pb ²⁺	2,56	2,32	1,46	-0,09		
Тиоцианат SCN ⁻	Ag ⁺		8,39 (β_2)	1,23	0,28		
	Cu ⁺		11,00 (β_2)	-0,10	-0,42		
	Fe ³⁺	2,14	1,31				
	Hg ²⁺		17,26 (β_2)	2,71	1,72		
Фторид F ⁻	Al ³⁺	6,13	5,02	3,85	2,74	1,63	0,47
	Ce ³⁺	3,99					
	Fe ³⁺	5,17	3,92	2,91			
Хлорид Cl ⁻	Bi ³⁺	2,43	2,00	1,35	0,43		
	Cd ²⁺	2,00	0,70	-0,59		0,48	
	Cu ⁺		4,94 (β_2)				
	Fe ³⁺	1,48	0,65	-1,0			
	Hg ²⁺	6,74	6,48	0,95	1,05		
	Pb ²⁺	1,10	1,16	-0,40	-1,05		
Цианид CN ⁻	Ag ⁺		19,85 (β_2)				
	Cd ²⁺	5,48	5,14	4,56	3,58		
	Co ²⁺						19,09 (β_6)
	Cu ⁺		24,0 (β_2)	4,59	1,70		
	Hg ²⁺	18,00	16,70	3,83	2,98		
	Ni ²⁺				30,3 (β_4)		
	Zn ²⁺				16,72 (β_4)		
Этилендиамин NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Ag ⁺	4,70	3,00				
	Cd ²⁺	5,63	4,59	2,07			
	Co ²⁺	5,93	4,73	3,30			
	Co ³⁺	18,7	16,2	13,81			
	Cu ⁺		10,8 (β_2)				
	Cu ²⁺	10,75	9,28				
	Fe ²⁺	4,28	3,25	1,99			
	Hg ²⁺	14,3	9,0				
	Ni ²⁺	7,72	6,36	4,33			
	Zn ²⁺	5,77	5,06	3,28			

Окончание прилож. 4

Лиганд	Ион металла	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Этилендиамин-тетраацетат (ЭДТА) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{CN} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases} \\ \\ \text{H}_2\text{CN} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{cases} \end{array}$		$\lg \beta_{\text{MY}}^*$					
	Al^{3+}	16,1					
	Bi^{3+}	22,8					
	Th^{4+}	23,2					
	Fe^{3+}	25,1					
	La^{3+}	15,4					
	Ca^{2+}	10,7					
	Co^{2+}	16,3					
	Cu^{2+}	18,8					
	Mg^{2+}	8,7					
	Mn^{2+}	14,0					
	Ni^{2+}	18,6					
	Pb^{2+}	18,0					
	Zn^{2+}	16,5					
	Ba^{2+}	7,8					
	Cd^{2+}	16,5					
	Fe^{2+}	14,3					
	Hg^{2+}	21,8					
	Ag^+	7,3					
	Sr^{2+}	8,6					

* Значения констант получены для условий: $t = 20^\circ \text{C}$, $I = 0,1$ моль/л.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Художник *В. Е. Шкерин*

Корректор *Т. В. Евко*

Компьютерная верстка: *Е. Г. Ивлева*

Подписано к использованию 27.11.20.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

