



А.И. Фокина, Е.И. Лялина

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА)

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт химии и экологии
Кафедра фундаментальной химии и методики обучения химии

А. И. ФОКИНА
Е. И. ЛЯЛИНА

**КУРС ЛЕКЦИЙ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА)**

Учебное пособие

Киров
2017

УДК 543(07)

Ф753

Рекомендовано к изданию методическим советом
института химии и экологии ВятГУ

Допущено редакционно-издательской комиссией методического совета ВятГУ в качестве учебного пособия для студентов направлений 04.03.01 «Химия», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 05.03.06 «Экология и природопользование»

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры технологии
неорганических веществ и электрохимических производств ВятГУ

Д. А. Кондратьев

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории
химии окислительных процессов Института химии Коми НЦ УрО РАН

Е. С. Измestьев

Фокина, А. И.

Ф753 Курс лекций по аналитической химии (химические методы анализа) : учебное пособие / А. И. Фокина, Е. И. Лялина. – Киров: ВятГУ, 2017. – 308 с.

УДК 543(07)

Издание предназначено для подготовки студентов вышеуказанных направлений, а также учителей химии и экологии и углубленного изучения аналитической химии в школах и центрах дополнительного образования.

Авторская редакция

Тех. редактор Д. В. Дедюхина

© ВятГУ, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	6
Раздел 1. Общие вопросы теории аналитической химиию	9
Лекция 1. Аналитическая химия как наука, ее предмет, задачи и значение	10
Лекция 2. История развития аналитической химии	13
Лекция 3. Основные этапы аналитических работ	25
Лекция 4. Способы выражения концентрации растворов в аналитической химии	57
Лекция 5. Закон действующих масс как основа химических методов анализа	61
Лекция 6. Основные положения теории электролитической диссоциации	63
Лекция 7. Ионное произведение воды	66
Лекция 8. Применение закона действующих масс к слабым электролитам	67
Лекция 9. Сильные электролиты	69
Лекция 10. Применение закона действующих масс к кислотно-основным буферным системам	72
Лекция 11. Закон действующих масс и гетерогенные процессы	82
Лекция 12. Закон действующих масс и процессы гидролиза	98
Лекция 13. Комплексные соединения в химическом анализе	118
Раздел 2. Качественный химический анализ	133
Лекция 14. Аналитические реакции	134
Лекция 15. Методы качественного анализа	143
Лекция 16. Понятие систематического и дробного хода анализа	149
Раздел 3. Количественный химический анализ	163
Лекция 17. Гравиметрический анализ	164
Лекция 18. Титриметрический анализ	202
Библиографический список	291
Приложение	295

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу учебного пособия положен курс аналитической химии, читаемый авторами для направлений подготовки 04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 05.03.06 Экология и природопользование Института химии и экологии Вятского государственного университета. Использован опыт работы преподавателей, которые вели дисциплину до авторов. Это такие высококвалифицированные специалисты как Владимир Павлович Исупов (годы преподавания аналитической химии на кафедре химии 1979–2003) (рис. 1) и Алевтина Николаевна Васильева (годы преподавания аналитической химии на кафедре химии 1991–2015) (рис. 2).

Владимир Павлович отличался строгостью и компетентностью, требовательностью к студентам. Эти качества позволяли добиваться высокой эффективности образовательного процесса.

Алевтина Николаевна славилась на кафедре знанием своего дела, рассудительностью и мудростью.

Бессменным помощником и другом Владимира Павловича, Алевтины Николаевны и моим в преподавании аналитической химии была Таисия Ивановна Сёмина (годы работы на кафедре химии 1962–2009) (рис. 3). Это удивительный человек, любящая и любимая мама и жена, добрая, внимательная и, несомненно, компетентная в своем деле, без которой проведение практических занятий было бы затруднительно. Нет человека, из числа кто знаком с Таисией Ивановной, который бы плохо о ней отзывался, да и она сама была внимательнейшим к людям человеком.



Рис. 1. В. П. Исупов
(1953)



Рис. 2. А. Н. Васильева
(1950)



Рис. 3. Т. И. Сёмина
(1931–2016)

Начинали наши дорогие коллеги работать на кафедре химии и методики обучения химии Кировского государственного педагогического института им. В. И. Ленина. В 2002 году его переименовали в Вятский государственный гуманитарный университет, в 2015 году произошло слияние с другим таким же сильным и большим ВУЗом г. Кирова. Теперь преподавание аналитической химии благодаря традициям и опыту Владимира Павловича, Алевтины Николаевны и Таисии Ивановны продолжается на кафедре фундаментальной химии и методики обучения химии в опорном объединенном ВУЗе, именуемом Вятский государственный университет. Будем надеяться, что традиции преподавания не только не исчезнут, но и будут крепнуть, а внедряемые идеи развиваться.

Таким образом, данное учебное пособие является обобщением многолетней работы ведения курса аналитической химии у студентов указанных специальностей и специальностей, направленных на подготовку учителей химии. Много выпускников, прошедших через курс аналитической химии нашей кафедры, работает в области использования химического анализа.

Авторы благодарны рецензентам – Кондратьеву Денису Андреевичу, доценту кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств Вятского государственного университета и Измествеву Евгению Сергеевичу, научному сотруднику лаборатории химии окислительных процессов Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Все замечания, направленные на совершенствование пособия, будут приняты с благодарностью.

Автор (Фокина А. И.)

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие состоит из двух книг: курса лекций и приложения к нему – лабораторного практикума, полностью соответствует вузовскому курсу «Аналитическая химия: химические методы анализа». Большое внимание уделено истории аналитической химии как науки, в частности знакомству с деятельностью великих русских ученых-аналитиков. Дана краткая характеристика основных этапов аналитических работ: пробоотбор, пробоподготовка, измерение и обработка результатов. Включает рассмотрение теоретических вопросов аналитической химии как науки, без которых невозможно фундаментальное понимание сути химического анализа: закон действующих масс и его приложение к различным процессам (диссоциации слабых и сильных электролитов, гидролизу, буферному действию, комплексообразованию, равновесию в системе «раствор–осадок»).

Так как аналитическая химия – наука экспериментальная, проведение аналитических работ требует приготовления растворов, поэтому в учебном пособии даны способы представления концентрации и способы приготовления растворов. К сожалению, как и в любой науке, есть разногласия в различных вопросах. Так и аналитическая химия не стала исключением в области представления единицы измерения величины молярной концентрации эквивалента. Принимая во внимание существующие взгляды ведущих ученых в области науки (Кристиан Г., Харитонов Ю. Я., Золотов Ю. А. и некоторые другие), а также способы представления значений указанной концентрации в нормативных документах, авторы остановились на такой единице измерения как моль экв./л в силу опыта работы со студентами и способности большинства из них к восприятию и запоминанию.

Лабораторный практикум включает работы по качественному и количественному анализу. В их основу заложена классическая составляющая и работы, позволяющие применять учебник при обучении будущих фар-

мацевтов, специалистов экологической направленности, работников лабораторий по контролю качества минеральных удобрений.

Материал курса должен быть доступен для студента с любым уровнем подготовки. Опыт педагогов и психологов показывает, для того, чтобы предмет стал значимым, любимым, его содержание должно быть понятным и интересным, поэтому в учебник включены не только стандартные задачи, но и задания, способные вызвать у студента удивление, познавательный интерес. Посильные задания способны формировать ситуацию успеха, которая подталкивает их к дальнейшему изучению предмета. Такие задачи ориентированы не только на получение и закрепление знаний, но и на развитие различных видов мышления. Каждый студент способен освоить курс аналитической химии, для этого требуется только шаг за шагом наращивать свои знания в предмете.

Для привлечения внимания студентов к лекционному материалу и большему пониманию некоторых тем в помощь преподавателю представлено описание возможных демонстрационных экспериментов.

В конце лабораторного практикума представлен ход проведения гравиметрического и титриметрического анализа вещества (AgNO_3), сопровождающийся цветными фотографиями, помогающий студентам самостоятельно выполнять некоторые операции. Имеется цветная вкладка с фотографиями окрашенного различными солями пламени горелки.

В помощь при решении задач прилагается справочный материал.

РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ЛЕКЦИЯ 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА, ЕЕ ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ И ЗНАЧЕНИЕ

Понятие аналитической химии

Сколько людей столько и мнений, и понятие *аналитической химии* не исключение. В литературе встречаются как краткие афоризмоподобные определения, например, «*Аналитическая химия* – это то, чем занимаются химики аналитики»,¹ так и системоподобные, емкие, например, «*Аналитическая химия* – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества».² Существует определение *аналитической химии* (Эдинбург, сентябрь, 1993), принятое на Европейской конференции по аналитической химии: «*Аналитическая химия* – это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе веществ (в пространстве и времени)». Иногда встречаются и противоречия между определением, приведенным в одном учебнике, с определением другого автора. Надо отметить, что существует оживленная дискуссия вокруг словесной характеристики предмета аналитической химии. Однако общего мнения пока не существует. Поэтому постараемся привести обобщенное определение, которое включает установки большинства встречающихся. Итак, во-первых, *аналитическая химия* – наука; во-вторых, «о чем?» – о методах; в-третьих, «исследования чего?» – состава и отчасти химического строения.

Таким образом, получается: *аналитическая химия* – наука о методах исследования состава и отчасти химического строения веществ (рис. 4). Еще проще, но с тем же смыслом можно сказать словами из учебника

¹ Кристиан Гери. Аналитическая химия: в 2 томах / Г. Кристиан; пер. с англ. А. В. Гармаша [и др.]. – М.: Бином. Лаб. Знаний. (Лучший зарубежный учебник). Т. 1. 2015. – 623 с.

² Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 688 с.

А. П. Крешкова и А. А. Ярославцева (Курс аналитической химии, 1968): «Аналитическая химия – наука о методах анализа вещества». Все гениальное просто! Все сложнейшие определения оказываются вытекающими из вышеприведенных простых, не перегруженных и понятных читателю, для которого и предназначен учебник.



Рис. 4. Аналитическая химия вооружает методами исследования

Рассуждения об определении аналитической химии уже указывают на предмет данной науки. *Предметом аналитической химии* является теория и практика химического анализа.

Не следует смешивать и отождествлять понятия «аналитическая химия» и «химический анализ». Нужно помнить, что химический анализ является совокупностью известных уже методов распознавания химического состава исследуемого вещества, а аналитическая химия является наукой о методах анализа.

Задачи аналитической химии – это еще более дискуссионный вопрос ученых, чем понятие науки, поэтому приведем неоспоримые, главные:

- 1) накопление и поддержание базы положительного опыта приемов и принципов реализации методов исследования веществ;
- 2) развитие теории методов анализа, процессов и операций исследования веществ;

3) усовершенствование и научное обоснование уже существующих методов;

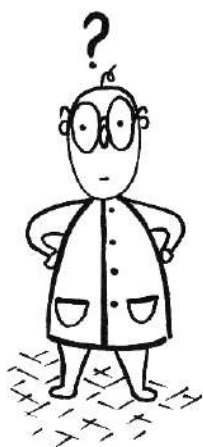
4) разработка новых методов определения веществ.

Значение аналитической химии в современном обществе переоценить достаточно сложно. Практически все стороны нашей жизни связаны с этой наукой. Другой вопрос, что большинство людей, не являясь специалистами в данной области науки, не отождествляют некоторые моменты своей жизни с проявлением аналитической химии. Примером широкого распространения зависимости людей от аналитической химии является необходимость проведения медицинских анализов. Качество жизни в целом прямо или косвенно зависит от такого способа реализации знаний, накопленных аналитической наукой, как *аналитический контроль*.

Вы когда-нибудь задумывались, что еда, предметы домашнего обихода и т. п. подвергаются исследованию методами аналитической химии, что позволяет установить соответствие (или несоответствие) изучаемых объектов нормальному качеству жизни людей? Именно результаты, полученные в ходе аналитического контроля, позволяют оградить нас от недоброкачественных продуктов, средств гигиены и т. д.

Самостоятельная работа по теме:

«Аналитическая химия как наука, ее предмет, задачи и значение»



1. Дайте определение аналитической химии как науки.

2. Перечислите задачи аналитической химии.

3. В чем разница между понятиями «аналитическая химия» и «химический анализ»?

4. Прочитайте отрывок рассказа, найдите проблемы, которые может попытаться решить аналитическая лаборатория, обоснуйте:

«Он верно сказал, это была великолепная аналитическая лаборатория, способная исчерпывающе решать большинство задач аналитической химии. Поэтому Петр Иванович обратился именно к ее сотрудникам с просьбой решить его проблему. Вернее сказать, проблем было несколько: ветром сломало яблоню в саду и она, упав на провода, оборвала их, уже вторые сутки сильно болела голова, а водопроводная вода горчила и дурно пахла. Все как-то одновременно навалилось на Петра Ивановича. Купленные в аптеке лекарства от головной боли не помогали ему по каким-то причинам. Он счел, что во всем могут разобраться сотрудники этой чудодейственной лаборатории».

ЛЕКЦИЯ 2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

История развития аналитической химии – это интереснейший и долгий процесс, который не закончился по сей день и, скорее всего, будет продолжаться, пока существует человечество.

С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по их твердости, вкусу и запаху. Первый аналитический прибор – весы. Анализ подвергали руды, сплавы, изделия из драгоценных металлов. Римским историком Плинием описана методика анализа золота. За 2000 лет до нашей эры в Египте, Вавилонии, Греции и Риме был известен пробирный анализ.³ Он использовался в связи с торговым обращением золота. Развитие методов оценки достоинства золотых сплавов в Египте было тем более важно, что египетским жрецам были известны приемы фальсификации золота сплавами на медной основе. Уже несколько тысяч лет назад был известен процесс купелирования, используемый для выделения золота и серебра из сплавов со свинцом. Тогда уже было откры-

³ Высоцкий Л. А. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. – М., 1968. – 432 с.

то избирательное всасывание окислов свинца поверхностью сосуда из косяной муки. Пробирный анализ выполняют пирометаллургическими химическими методами.

В общих чертах пробирный анализ может быть представлен в виде следующих этапов:

- 1) подготовка пробы;
- 2) шихтование (смешивание пробы руды со специальными добавками (шихтой): флюсом, свинцовым глетом (PbO) и восстановителями);
- 3) тигельная плавка в свинцовый плав;
- 4) сливание сплава в изложницы для охлаждения;
- 5) отделение сплава от шлака;
- 6) купелирование веркблея (удаление свинца). Этот процесс заключается в извлечении благородных металлов из свинца за счет его окисления и поглощения специальной пористой каплей. Купелирование проводят в муфельных печах (рис. 5) при температуре от 950 до 1000 °С. При купелировании окисленный свинец в основном адсорбируется в каплю, примерно 2 % свинца при этом улетучивается;
- 7) извлечение королька драгоценных металлов и взвешивание его;
- 8) обработка королька разбавленной азотной кислотой (растворение серебра);
- 9) гравиметрическое определение драгоценного металла.

Первое систематическое изложение пробирного искусства приведено в труде итальянского металлурга Ванночио Берингуччио, впервые опубликованном в 1540 г. Этот трактат изложен в десяти книгах. В последующем этот труд переиздавался несколько раз на протяжении более ста лет. Возникновение пробирного анализа в России относится к началу XVIII в. В Прихорасходной книге «Приказа рудных дел» за 1707 г. встречаются записи о покупке реагентов для испытания руд. Первые сведения о постройке пробирной лаборатории относятся к 1720 г.



Рис. 5. Работа у муфельной печи

Пробирный метод со спектральным окончанием получил широкое распространение в современных лабораториях. Как и в древние времена, пробирный метод является основным при анализе проб на золото, благодаря возможности анализа сравнительно больших навесок массой 50 грамм и более.⁴

Термин «химический анализ» был введен англичанином Р. Бойлем в 1654 г. Кроме того, Роберт Бойль разработал общие понятия о химическом анализе. Он заложил основы качественного анализа «мокрым путем». Привел в систему уже имеющиеся тогда методики качественного анализа и предложил новые (на аммиак, хлор и др.), применил лакмус для обнаружения кислот и щелочей.

Основы качественного и количественного анализа в его современном виде заложил Карл Ремигиус Фрезениус (рис. 6). Им написаны ставшие классическими руководства по качественному (1841) и количественному (1845) анализу, многократно переиздававшиеся и переведенные на восемь языков, в том числе и на русский (1848). Разработал четкую схему анализа катионов, разделил их на шесть аналитических групп по отношению к сероводороду. Система была настолько хорошо продумана, что сохранила свое значение до XX в.

⁴ Маякова Т. И. Пробирный анализ: от древнего мира до наших дней. Обзор. [Электронный ресурс] // Золотодобыча. № 97, декабрь 2007.

Французский ученый Гей-Люссак (1778–1850) впервые осуществил количественное определение веществ с помощью объемного анализа.

Становление аналитической химии как науки относят к XIX в. К этому времени относится открытие закона кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803): «Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа», разработка теории электролитической диссоциации (Сванте Аррениус, 1884–1887). Ключевое значение имело открытие М. В. Ломоносовым закона сохранения массы (1748), после которого аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку. Михаил Васильевич впервые стал применять весы для изучения химических реакций, разработал многие приемы анализа, не потерявшие значения и в наши дни: фильтрование под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т. д. К заслугам М. В. Ломоносова в аналитической химии относится применение микроскопа для качественного анализа по форме кристаллов. Теоретическое обоснование деления ионов на аналитические группы дал периодический закон Д. И. Менделеева (1869).

В середине XIX в. накопились данные о частных реакциях веществ, и появились первые учебники с разработанной системой качественного и количественного анализа. Так появилась «Аналитическая химия» Н. А. Меншуткина (1871) (рис. 7), выдержавшая 16 переизданий. Появился учебник, составивший эпоху в преподавании аналитической химии не только в России, но и за рубежом. Это было первое руководство по качественному и количественному анализу. Учебник Н. А. Меншуткина (рис. 8) был переведен на многие языки и служил основой для обучения.



Рис. 6. Карл Ремигиус Фрезениус (1818–1897)

Без преувеличения можно сказать, что перевод на иностранные языки таких книг, как «Основы химии» Д. И. Менделеева, «Введение к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова и «Аналитической химии» Н. А. Меншуткина – важное событие в истории отечественной и мировой химической науки. Перевод указанных книг в значительной мере способствовал росту престижа русских ученых за рубежом.⁵



Рис. 7. Н. А. Меншуткин
(1842–1907)



Рис. 8. Учебник
«Аналитическая химия»
Н. А. Меншуткина

Развитие аналитической химии обязано работе и других российских ученых. Нельзя не упомянуть такие имена как Ю. А. Золотов, А. П. Крешков, Л. А. Чугаев, Н. А. Тананаев и многие другие.

Особенности развития аналитической химии как науки

Неоспоримой особенностью аналитической науки является ее развитие параллельно развитию производственных потребностей.

Особенностью современной аналитической науки является то, что исследования посвящены решению все более узких вопросов. Ярким примером спецификации может служить процесс развития хроматографии.

⁵ Старосельский П. И., Соловьев Ю. И. Николай Александрович Меншуткин (1842–1907). – М.: Наука, 1969. – 296 с.

Первооткрывателем хроматографии был русский ученый, ботаник и физико-химик Михаил Семенович Цвет. Открытие хроматографии относится ко времени завершения Цветом работы над магистерской диссертацией в Петербурге (1900–1902) и первому периоду работы в Варшаве (1902–1903). Исследуя пигменты растений, Цвет пропустил раствор смеси очень мало различающихся по цвету пигментов через трубку, заполненную адсорбентом – порошкообразным карбонатом кальция, и промыл затем адсорбент чистым растворителем. Отдельные компоненты смеси при этом разделились и образовали цветные полосы.

Согласно современной терминологии Цвет открыл проявительный вариант хроматографии (проявительную жидкостно-адсорбционную хроматографию). Основные итоги исследований по развитию созданного им варианта хроматографии Цвет изложил в книге «Хромофиллы в растительном и животном мире» (1910), которая является его докторской диссертацией. В течение последующих десятилетий благодаря трудам многих ученых, работавших над более узкими вопросами в одной большой области под названием *хроматография*, произошло углубление и расширение знаний о хроматографии в виде появления разделов хроматографии, например, жидкостной и газовой. Каждый раздел получил развитие в виде еще более специфичных знаний о методе, например, жидкостная хроматография приобрела очертания в виде анионообменной и катионообменной.

На современном этапе развития очень трудно открыть новый метод исследования. Однако аналитическая наука благодаря тому, что области исследований узконаправленные, позволяет добиваться ученым в исследовании особенностей реализации методов все большей чувствительности, селективности и точности определения веществ. Усиление этих характеристик методик является важнейшим заказом современного общества.

Ясно, что в становлении аналитической химии как науки принимали участие многие ученые, исчерпывающе отметить роль которых, к сожалению,

нию, невозможно в рамках даже многотомных изданий, не говоря уже о главе одного учебника. Про некоторых ученых невозможно в литературе найти ничего. Не редкие случаи, когда два или несколько ученых независимо друг от друга сделали важное открытие, и поэтому сведения об авторстве иногда могут разниться, или один из авторов может быть забыт. Поэтому всегда надо с благодарностью помнить, что все огромное богатство в области аналитической химии досталось нам благодаря работе огромного количества людей и немаловажную роль сыграли наши соотечественники – российские ученые, такие как Тананаев Н. А., Чугаев Л. А., Золотов Ю. А.



Рис. 9. Н. А. Тананаев
(1878–1959)

Николай Александрович Тананаев (рис. 9)

родился в 1878 г. в селе Серповое (Моршанский район, Тамбовская область) в семье крестьянина. По окончании Тамбовской духовной семинарии он поступил в Юрьевский университет на химическое отделение физико-математического факультета, где слушал курс химии сначала у Г. А. Таммана, а затем у Л. В. Писаржевского.

В 1903 г. учение в университете было прервано вследствие ареста Николая Александровича

за участие в революционном движении студентов. В ссылке он находился до амнистии в 1905 г. Дальнейшее образование смог продолжить лишь в 1908 г. В сентябре этого же года он успешно закончил Юрьевский университет со степенью кандидата химии и был оставлен при университете. Но в этом же году по приглашению профессора Л. В. Писаржевского перешел на работу на химический факультет Киевского политехнического института, где он работал сначала лаборантом и ассистентом, а затем преподавал количественный анализ.

Результатом его научной и педагогической деятельности в это время была книга «Объемный анализ», опубликованная в 1913 г. и выдержавшая

потом несколько изданий. В научной деятельности Н. А. Тананаева ведущее место занимали работы в области весового анализа, обобщенные в книге «Весовой анализ» (издана впервые в Киеве в 1931 г., а затем в течение семи лет пять раз переиздавалась).

Особой заслугой Н. А. Тананева в области теории аналитической химии следует считать разработку проблемы твердых фаз в химическом анализе. Рассмотрение осадков как веществ, способных к далеко идущему химическому взаимодействию, дало возможность Николаю Александровичу обосновать широкое и систематическое применение их в качестве реактивов. Изучение взаимодействия осадков, исходя из величин их произведений растворимости, привело к формулировке правила рядов, которое позволяет предсказывать возможность и степень продвижения химического процесса и, таким образом, разрешать химико-аналитические и технологические вопросы. В течение многих лет Николай Александрович работал над созданием качественного анализа дробным методом. Результатом этой работы явилась книга «Дробный анализ». Н. А. Тананевым был создан ряд новых оригинальных направлений в аналитической химии: метод весового экспресс-анализа, капельный метод, дробный анализ и бесстружковый метод.

Лев Александрович Чугаев (рис. 10) родился 17 октября 1873 г. в Москве в семье преподавателя физики. Рано лишившись матери и оставшись единственным ребенком, он получил особое и даже гиперусиленное внимание со стороны членов семьи. Уже с детства свободно разговаривал и писал на французском, английском и немецком языках. Окончив кадетский корпус, поступил в Московский университет. Его преподавателями были И. А. Каблуков, В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский.

Первые исследования касались бактериологических вопросов. Работа с бактериальными препаратами приучила его соблюдать технику безопасности, чтобы не заразиться. Защита от заражения переросла в привычку, его повергали в ужас люди, съедавшие немытые фрукты и овощи. Лев

Александрович соблюдал особую осторожность на каждом шагу: при поездке в трамвае, поезде, открывании дверей в общественных местах. В результате его организм был совершенно не приспособлен к контакту с инфекциями, и Лев Александрович умер (1922) от того, что форма заболевания брюшным тифом оказалась слишком острой для его неприспособленного организма.

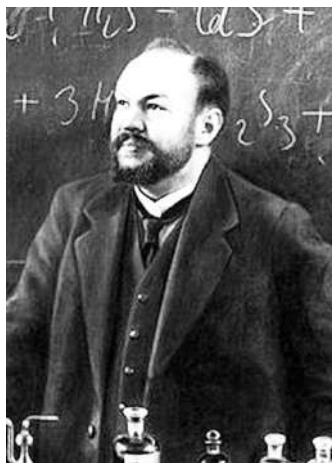


Рис. 10. Л. А. Чугаев
(1873–1922)

Лев Александрович был превосходным ученым, организатором Института по изучению платины. Он поражал оригинальностью своей внешности и характера при первой же встрече. Большая голова с открытым красивым лбом, увеличенным ранней лысиной, с косо поставленными густыми бровями. Одетый обыкновенно в черное, почти всегда в глубочайших галошах, с неизменным зонтиком, Л. А. Чугаев производил странное, но очень приятное впечатление.

Как у всех сильно сосредоточенных людей, у него была привычка разговаривать с собой, иногда приводящая к курьезам: пугались прохожие; подходящие к его кабинету люди не решались войти, думая, что он с кем-то очень серьезно разговаривает. Редко удается встречать людей, столь отрешившихся от всяких житейских дел и столь увлеченных своей работой. Рабочий день Л. А. Чугаева правильнее было бы назвать рабочими сутками. Приходя к 10 часам в лабораторию, он работал до 3–4 часов ночи. Обычно ученые, кроме науки, имеют какие-либо иные увлечения: А. М. Бутлеров увлекался пчеловодством, Д. И. Менделеев – вопросами экономики и т. д. У Л. А. Чугаева ничего подобного не было. Даже во время летнего отпуска он занимался оформлением своих многочисленных статей и книг. Считал эксперимент первостепенным делом перед теорией. Однако по своей природе не был виртуозным экспериментатором. Прodelывая эксперимент, ему приходилось ни без труда преодолевать свою

природу. При этом он поражал своей легкостью на подъем – любую мысль, мелькнувшую у него в голове, он стремительно пытался проверить экспериментально. Обладал великолепной памятью, позволявшей ему без дополнительных технических приемов преодолевать экспериментальные трудности. Он никогда не вел картотек, ограничиваясь краткими записями в тетради. На его письменном столе царил невообразимый беспорядок, нисколько не мешавший ему в работе. Он мог отыскать необходимое по памяти.

Для аналитической химии открыл реакцию на ионы никеля с диметилглиоксимом, которая применяется до сих пор и легла в основу методик, используемых даже в самых уважаемых лабораториях. Открыл реакцию на осмий с тиомочевинной,⁶ чувствительную реакцию на обычную кишечную палочку. Огромную роль сыграл в изучении химии комплексных соединений.

Юрий Александрович Золотов – советский химик и аналитик (рис. 11). Без преувеличения будет сказано, что Юрий Александрович один из ведущих современных ученых-аналитиков и методистов преподавания аналитической химии в высших учебных заведениях.

Родился 4 октября 1932 г. в с. Высоковское Клинского района Московской области. В 1955 г. окончил химический факультет Московского государственного университета. Автор более 40 книг и более 600 научных трудов.

Ю. А. Золотов разработал многочисленные методы химического анализа различных веществ. Внес значительный вклад в развитие экстракции как научного направления и важнейшего метода



Рис. 11. Ю. А. Золотов (1932)

⁶ Люди русской науки: Очерки о выдающихся деятелях естествознания и техники / Под ред. С. И. Вавилова. – М., Л.: Гос. изд-во техн.-теор. Литературы, 1948.

выделения и разделения элементов, имеющего большое значение в аналитической химии, ядерной технологии, цветной металлургии. Он один из самых крупных и признанных в мире специалистов в этой области. Его исследования непосредственно связаны с решением практических задач и технологии. Развил методы химического анализа в потоке, создал серию простейших средств для определения химического состава воды, пищевых продуктов и т. д., анализа и разделения смесей. Он ввел представление о так называемых гибридных методах анализа.

Развил теорию экстракции внутрикомплексных соединений, обосновал гидратно-сольватный механизм экстракции. Он обнаружил, объяснил и использовал явление взаимного подавления экстракции элементов при извлечении ионных ассоциатов. Перенес в теорию экстракции многие положения координационной химии. Разработал ряд методов разделения сложных смесей металлов и концентрирования элементов, содержащихся, например, в веществах высокой чистоты. Предложил ряд новых экстрагентов, ввел понятие о гибридных методах анализа, разработал ряд методов выделения и разделения элементов, развил методологию аналитического концентрирования следов. Автор работ по философским основам аналитической химии.

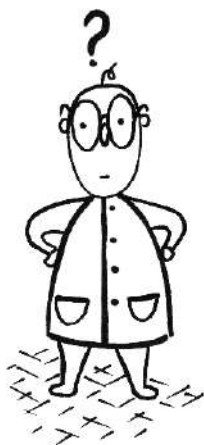
Обладатель множества премий и наград. Как уже отмечалось выше, Юрий Александрович не только ученый, но и педагог, уделяющий огромное внимание методике преподавания аналитической химии. Его учебные издания отличаются образностью изложения. Принимает активное участие в молодежных конференциях и научных школах в качестве лектора (рис. 12).

Кроме научных интересов увлекается литературным творчеством, о чем свидетельствует большое количество написанных им книг, в частности не только по аналитической химии, но и художественно-публицистических. Кроме того, увлекается рыбной ловлей.



Рис. 12. Ю. А. Золотов со студентами и аспирантами
Вятского государственного университета на конференции
(Екатеринбург, май, 2016)

**Самостоятельная работа по теме:
«История развития аналитической химии»**



1. Перечислите русских ученых, внесших большой вклад в развитие аналитической химии.
2. Кто является основоположником аналитической химии как науки?
3. Что является первым аналитическим прибором?
4. Вильгельм Август Лампадиус (1772–1842), немецкий знаток рудного дела, профессор химии и металлургии в Фрейберге в 1801 году писал в «Руководство по химическому анализу минеральных веществ» про проверку на чистоту соляной кислоты: «Раствор *тяжелой земли* не должен вызывать помутнения, то есть не должна осаждаться сернокислая соль *тяжелой земли*». Что автор имел

ввиду под «тяжелой землей»? Предположите, ответ обоснуйте, приведите уравнение реакции.

5. Кому принадлежат слова?

«Капельный метод качественного химического анализа я начал разрабатывать с 1920 года под влиянием жестокой нужды в препаратах и посуде, в первую очередь, для своих личных целей. Мною была поставлена задача: разработать технику качественного анализа, исходя из минимального, хорошо видимого простым глазом количества вещества (капля средних размеров). Через год я расширил рамки задания включением нового вопроса: для элементов, дающих цветные реакции, разработать ход анализа, позволяющий открывать каждый из них, по возможности, без предварительного отделения других. Для остальных элементов пришлось построить ход, основанный на осаждении, фильтровании и промывании с изменением техники применительно к количеству исследуемого вещества. В результате в конце 1922 года мною был разработан систематический ход анализа всех катионов».

ЛЕКЦИЯ 3. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

Давайте посмотрим со стороны на процесс анализа. Мы приходим в медицинский центр с целью получения анализа своей крови, например, нас интересует концентрация лекарственного препарата в крови. Итак, мы приходим, и с момента, когда медсестра просит нас сесть на стул и приготовить руку для забора крови, начинается действие под названием «анализ». Во-первых, медсестре самым аккуратнейшим образом необходимо взять из вены кровь, аналитик это действие называет – *отобрать пробу* крови. Это один из самых ответственных моментов, так как от того, как правильно будет произведен пробоотбор, зависит точность результата анализа. Иногда все действия до собственно анализа называют *преаналитическим этапом*. Что далее? Медсестра должна провести *пробоподготовку*, то есть

подготовить пробу к химическим, физико-химическим или физическим испытаниям.

Пробоподготовка – один из самых длительных этапов анализа. Тактика пробоподготовки зависит от метода, которым мы будем определять исследуемое вещество. В ходе пробоподготовки нам необходимо удалить все мешающие компоненты и факторы, например, осадить белки, изменить рН пробы и т. д., чтобы проба была пригодна к проведению какой-либо аналитической реакции, и ничто не искажало результат определения.

Следующий этап – *измерение*. Именно этот этап собственно аналитический, в ходе которого применяются специфические аналитические приемы для исследования качества и количества аналита, в нашем случае какого-то лекарственного препарата. Итогом этапа «измерение» становятся полученные значения. Как правило, значения измерений не имеют окончательный вид, то есть, например, не обозначают концентрацию лекарства в крови, а только имеют цифровое значение сигнала аналитического измерения. Для того чтобы получить значение, на основании которого можно будет оценить содержание препарата в крови, следует провести *обработку результатов*. Обработка результатов, как правило, носит математический характер. На основании математической обработки результатов формируется отчет, который мы и получаем в медицинском центре через какое-то время после сдачи крови на анализ.

Договоримся о некоторых понятиях методологического аппарата. Необходимо различать принцип анализа, метод анализа и методику анализа.

Принцип анализа – явление, свойство или закономерность, положенные в основу метода анализа вещества.

Метод анализа – способ осуществления анализа.

Методика анализа – алгоритм анализа. В методике в подробной форме оговаривается последовательность проведения анализа с целью получения результата.

Например, нам необходимо определить содержание кальция в питьевой воде. Мы выбрали комплексонометрическое титрование с мурексидом.

Принцип анализа заключается в том, что ионы кальция в щелочной среде образуют с двунатриевой солью этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) прочный комплекс. В присутствии индикатора мурексида в ходе титрования окраска раствора меняется с красного на сине-фиолетовый. По объему пошедшего на титрование раствора ЭДТА судят о количестве ионов кальция в растворе.

Метод – комплексонометрическое титрование.

Методика – представляет подробное поэтапное описание проведения анализа.

Итак, подведем итог. Процедура анализа состоит из пробоотбора, пробоподготовки, измерения и обработки результатов. Остановимся подробнее на каждом из этапов.

Пробоотбор

Успех химического анализа зависит от качества отбора пробы. Проба должна быть *представительной* по отношению к объекту исследования. То есть идентичной объекту пробоотбора, быть отождествлением его основных характеристик.

Отбор пробы объектов значительных по размеру (руда, цистерна топлива, партия лекарственных препаратов, партия минерального удобрения и т. д.) начинают с отбора *генеральной пробы* (первичной, объединенной, исходной). Представьте, что перед вами участок площадью 25 м^2 , на котором планируется посадить картофель. Чтобы правильно рассчитать количество минеральных удобрений, необходимых для внесения перед посадкой, вам надо знать содержание питательных веществ в почве исследуемого участка до внесения удобрений. Каким образом Вы отберете пробу для анализа? Какая точка участка Вам даст представление о состоянии участка? Проба, отобранная в какой-то одной точке участка, будет назы-

ваться *точечной*. *Точечная проба* – часть исследуемого объекта, которую отбирают за один прием. Она характеризует свойства опробуемого материала в одном месте. Вероятность того, что точечная проба будет представительной меньше, чем если бы Вы отобрали несколько точечных проб с различным месторасположением и каждую проанализировали. Однако если участок достаточно однороден по условиям, то нецелесообразно анализировать каждую точечную пробу. Несколько точечных проб объединяют в одну объединенную – *генеральную* (1–50 кг). Техника отбора точечных проб для разных объектов различна и регламентируется документами из соответствующей области деятельности.

Поскольку масса отобранного материала значительна, и нет необходимости (и даже иногда возможности) в проведении анализа всего объема генеральной пробы, из нее снова проводят пробоотбор, который приводит к взятию пробы гораздо меньшей по массе, чем исходная генеральная проба. Полученная таким образом проба снова может оказаться больше, чем необходимо для анализа, поэтому из нее еще раз отбирают пробу. Таким образом генеральная проба сокращается до *лабораторной* (25–1000 г).

Лабораторная проба – конечная проба, сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа.⁷ Пробы, которые поочередно сокращают до получения лабораторной, называют *промежуточными*.

Из поступающей в лабораторию пробы готовят *аналитическую пробу*.

Аналитическая проба – проба, размер которой позволяет провести весь спектр необходимых аналитических испытаний.

Способ отбора пробы зависит от агрегатного состояния и степени однородности объекта. Для каждого конкретного случая есть свои особенности, которые отмечены в руководящих документах на тот или иной вид

⁷ Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 246 с.

продукции. Остановимся на принципах отбора материалов, имеющих раз-
личное агрегатное состояние.

Твердые материалы

Из-за неоднородности большинства твердых материалов, пробоотбор представляет значительную трудность. Общее требование заключается в равномерности отбора по всему объему или площади объекта. Чем больше неоднородность объекта, тем больше требуется количество точечных проб. Наибольшей популярностью пользуется способ, когда всю поверхность объекта исследования мысленно или с помощью ориентиров разбивают линиями так, чтобы потом относительно этих линий и/или на линиях равноудаленно отбирать точечные пробы. Это касается и сельскохозяйственных участков, и насыпей минеральных удобрений, и сыпучих веществ, располагающихся в вагонах. Например, для отбора проб сыпучих материалов очень распространен метод конверта, суть которого заключается в том, что исследуемый участок разбивают на четыре сектора двумя перпендикулярными прямыми. Точечные пробы отбирают близко к углам участка и в центре (на пересечении линий).

Способы сокращения. Если масса генеральной пробы более 5 кг, то пробу можно высыпать лопатой на ровную и чистую поверхность в виде конуса. Каждую последующую порцию высыпают на макушку конуса. Затем конус расплющивают с помощью лопаты или досочки и проводят квартование, мысленно или реально деля поверхность разровненного конуса на четыре равных сектора. Два противоположных сектора объединяют и используют в дальнейшем, а вторые два противоположных откидывают. Если масса пробы все еще превышает необходимую массу, то операцию повторяют с отобранными и тщательно смешанными секторами (рис. 13).

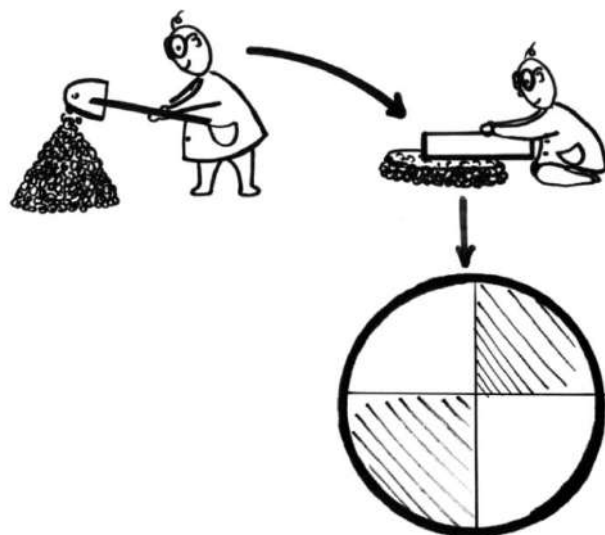


Рис. 13. Схема перемешивания и квартования первичной пробы

Когда масса материала в результате сокращения будет доведена примерно до 5–6 кг, его также ссыпают в коническую кучу, сплющивают ее и делят диск на 16–20 квадратов взаимно перпендикулярными линиями, как показано на рис. 14. В шахматном порядке отбирают порции пробы совком по всей глубине слоя. Совок вертикально погружают в слой до дна, затем, наклонив совок, закрывают его лопатой и вынимают. Полученную среднюю пробу делят на две части (масса каждой около 500 г), помещают в стеклянные банки с притертой пробкой и снабжают этикетками. На этикетке указывают название материала, место отбора пробы, дату и фамилию отборщика пробы. Одну пробу передают в лабораторию для анализа, другую опечатывают и хранят в течение установленного срока на случай арбитражного анализа.

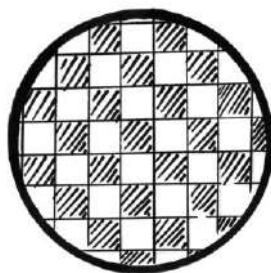


Рис. 14. Схема отбора лабораторной пробы

Пробу в лаборатории, не вскрывая тары, хорошо перемешивают встряхиванием. Если требуется определить влажность материала, для этого отбирают часть пробы. Остальную часть пробы измельчают в стальной или фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями определенного диаметра (например, 1–2 мм). Непросеявшийся остаток истирают до тех пор, пока вся проба не пройдет через сито. Измельченную пробу сокращают квартованием до получения количества, нужного для аналитических целей (10–20 г). Окончательно всю аналитическую пробу истирают до состояния тончайшего порошка (пудры) в агатовой ступке. Для истирания берут каждый раз небольшое количество пробы и просеивают через сито, диаметр отверстий которого 0,1 мм.

Очень влажный материал предварительно просушивают, а затем измельчают. Сокращение лабораторной пробы проводят на большом не ржавом железном листе или на листе плотной бумаги. Во избежание загрязнения рекомендуется использовать для растирания однородных материалов агатовую ступку. Ступку и пестик после пользования требуется очень тщательно мыть, так как загрязнения на их рабочей поверхности удерживаются довольно прочно.

Жидкие пробы

Жидкости отличаются от твердых тел большей гомогенностью, поэтому их пробоотбор упрощается. Если жидкость однородна, то достаточно произвести точечный пробоотбор в любом месте объекта исследования. Если все же есть сомнения в однородности объекта, то необходимо тщательно перемешать. Если исследуемая жидкость находится в глубоких резервуарах, где тщательное перемешивание невозможно, то точечные пробы отбирают с различной глубины. Так, например, при отборе трех проб из цистерны с жидким топливом первую отбирают на 0,5 м от поверхности, вторую – на расстоянии 0,5 м от дна, а третью – в центре. Можно брать большее количество проб, тогда столб жидкости делят более подробно.

Отбор жидкой пробы сводится к ее отбору в закрытый сосуд из стекла, кварца или полиэтилена. При разделении фаз в жидкостях их следует перемешать. Если невозможно пробу проанализировать сразу, то ее необходимо законсервировать. Допускается консервирование физическими методами, например охлаждением до 2–5 °С или замораживанием до –15–(–20) °С. Для химической стабилизации проб воды их подкисляют до рН ниже 2 или добавляют специальные консервирующие реагенты. Способ консервации и срок хранения зависит от показателей, которые в этой пробе будут определяться. Так, например, если консервация проб для определения в них содержания тяжелых металлов требует добавления раствора азотной кислоты, то пробы, предназначенные для определения нитрат-ионов консервировать азотной кислотой категорически запрещается.

Газообразные пробы

Газообразные вещества достаточно однородны. Отбор пробы газообразного вещества сводится к захвату газа в ловушку. В качестве ловушки может выступать стеклянная или пластиковая емкость, в которые набирают пробу, и ловушки, заполненные сорбентами, которые поглощают нужное вещество (индикаторные трубки, поглотительные сосуды Зайцева и Рихтера, фильтры и т. д.).

По-разному отбирают пробы из замкнутого пространства и из потока. В замкнутом пространстве (комната, цех и т. п.) пробы отбирают в различных точках пространства, потом либо объединяют, либо анализируют каждую отдельно. При отборе пробы из потока, как правило, используют метод продольных струй (если состав газа вдоль потока не меняется) и метод поперечных сечений (если состав потока на различном расстоянии от источника может существенно меняться) (рис. 15).

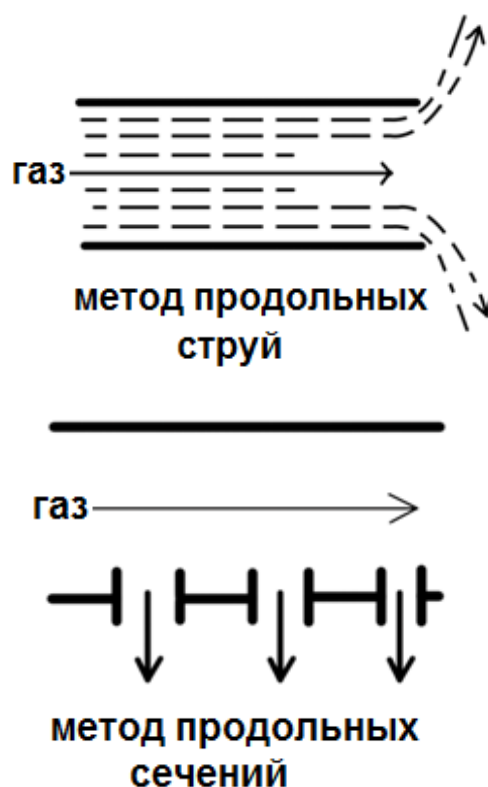


Рис. 15. Методы отбора газообразных проб

Пробоподготовка

Пробоподготовка – подготовка пробы, совокупность действий, направленных на переводение пробы в подходящую для последующего анализа форму. Пробоподготовка – очень ответственный этап. Большинство методов анализа невозможно осуществить с нативной пробой. Например, для количественного определения хлорид-ионов в пробе почвы наиболее применяемыми методами (хроматография, титриметрический анализ) невозможно пробу почвы непосредственно запустить в жидкостный хроматограф или оттитровать. Для реализации обоих методов требуется водная почвенная вытяжка из образца, которая и будет носителем хлорид-ионов и пойдет на этап «измерение». Поэтому мы заливаем почву экстрагентом (чаще всего вода), получившуюся суспензию встряхиваем или даем время хлорид-ионам перейти в раствор без встряхивания; твердые почвенные частицы удаляем фильтрованием, а вытяжку используем в дальнейшем.

К основным задачам пробоподготовки относятся:

- 1) подсушивание образцов (при необходимости);
- 2) измельчение, истирание, диспергирование, гомогенизация, прессование материала;
- 3) сокращение до размеров аналитической пробы;
- 4) экстракция аналита;
- 5) разбавление или концентрирование.

Измерение

Мы живем в такую эпоху, когда вопрос о единообразии в области измерения является неоспоримым, так этого требует постоянная взаимосвязь между областями народного хозяйства. Приведем пример. Вы приходите в магазин и просите продать Вам два метра полотна ткани для пошива рубашки. Продавец удивленно смотрит и предлагает отмерять локтями. Сейчас эту ситуацию встретить, скорее всего, не удастся, потому что люди давно поняли, что в любых измерениях необходимо единство, и, даже если измерение происходит в различных единицах измерения, Вы без особого труда сможете перевести в необходимые Вам единицы значение получаемого результата. С этой ситуацией аналитики сталкиваются часто. Например, привычные единицы измерения концентрации сероводорода в воздухе, выраженные в мг/дм^3 не всегда применяют в области газовой хроматографии малых концентраций. В области газовой хроматографии более применимы, например, часть на тысячу (ppt), часть на миллион (ppm), часть на миллиард (ppb). Они вычисляются аналогично частям на 100 (%):

$$\omega(\text{ppt масс.}) = [\text{масса аналита (г)} / \text{масса пробы (г)}] \cdot 10^3,$$

$$1 \text{ ppt} = 1000 \text{ ppm} = 1000000 \text{ ppb},$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 1 \text{ мг/дм}^3.$$

Люди издавна были обеспокоены единством измерения и взаимозаменяемостью результатов. Поэтому создавались эталоны массы, длины и т. д., к единообразию приводилась работа средств измерения, появилась

поверка. Единообразие закреплялось нормативными документами, регламентирующими при совершении какой-либо деятельности использовать средства измерения, отвечающие определенным требованиям, приводить полученные результаты к определенным характеристикам, так появились ГОСТы – государственные стандарты, ОСТы – отраслевые стандарты, МУ – методические указания, РД – руководящие документы и т. п.).

В 1960 г. была введена Международная система физических единиц СИ (SI). В России система СИ является обязательной с 1980 г. Важнейшей физической величиной, относящейся к области химического анализа, является концентрация, которая представляет из себя отношение количества вещества к единице объема, обозначается моль/м³. В практике химического анализа, как правило, используют дольные единицы концентрации, например, моль/л.

Методы химического анализа и средства измерения, применяемые в химическом анализе, также не остались в стороне. Алгоритм методики, в ходе реализации которой должен появиться долгожданный результат, также общепринят на каком-либо уровне договоренности (международном, государственном, отраслевом). Результат определения будет принят любой из договорившихся сторон, если получен по одобренному всеми сторонами алгоритму. Таким образом организуется сообщество, где все участники «разговаривают на одном языке». Процесс создания единого пространства не закончился и по сей день. Этим пространством занимается наука *метрология*.

Метрология – наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности.⁸ Первой отечественной фундаментальной книгой, посвященной метрологии в аналитической химии, была монография В. В. Налимова «Применение математической статистики при анализе вещества».⁹

Понятие «измерение» является ключевым в метрологии.

⁸ РМГ. 29-99. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 46 с.

⁹ Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Физматиздат, 1960. – 430 с.

Измерение величины – совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения (в явном или неявном виде) измеряемой величины с ее единицей и получение значения этой величины.¹⁰ Таким образом, значение величины – это результат ее измерения. Измерения делятся на *прямые* и *косвенные*.

Прямое измерение – это измерение, при котором искомое значение величины получают непосредственно.

Косвенное измерение – это определение искомого значения величины на основе результатов измерения других величин, функционально связанных с искомой величиной. Этот вид измерения более распространен в химическом анализе, чем прямое измерение. Так, например, определяется не непосредственно количество вещества в каком-то объеме, а измеряется объем раствора вещества, пошедшего на реакцию с раствором кислоты, а концентрация кислоты находится затем расчетным способом.

Измеряемой величиной в химическом анализе является *аналитический сигнал* (*аналитический сигнал о количественных и качественных характеристиках аналита*) – физическая величина, несущая информацию о содержании аналита.

Аналит – определяемый компонент.

Выбор метода анализа

Выбирая метод анализа, необходимо четко представлять цель анализа, оценить достоинства и недостатки метода. Необходимо представлять возможный *диапазон определяемого содержания* аналита в исследуемом объекте, *избирательность метода, точность анализа, экспрессность метода, стоимость анализа и некоторые другие*.

Каждый метод рассчитан на количественное определение веществ в определенном диапазоне концентраций. Важнейшей характеристикой

¹⁰ РМГ. 29-99. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 46 с.

метода является его *чувствительность*. *Чувствительность* метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом, по данной методике. Сравнивая чувствительность различных методов и ожидаемое содержание определяемого компонента в образце, аналитик выбирает подходящий метод. Например, для определения содержания ионов меди в питьевой воде, где концентрация ионов металла низкая, необходим высокочувствительный метод. Так, при выборе между методом титриметрии и инверсионной вольтамперометрии в плане чувствительности выигрывает метод инверсионной вольтамперометрии – 10^{-12} – 10^{-11} г (у титриметрии 10^{-10} – 10^{-9} г).

Избирательность метода – свойство метода, характеризующее способность определять данным методом аналит в присутствии других веществ. Чаще всего анализу подвергаются объекты, состоящих не из одного вещества, а из их смеси. Часто аналитический сигнал аналита маскируется или искажается за счет присутствия других веществ. Метод тем выигрышнее, чем избирательнее позволяет определять концентрацию аналита даже в присутствии других веществ. Так, например, ионы двухвалентной меди можно определять комплексонометрическим титриметрическим методом и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Присутствие ионов некоторых переходных металлов не позволяет определять ионы меди титриметрическим методом, так как они дают сходные аналитические эффекты. При определении методом атомно-абсорбционной спектроскопии также есть влияние различных факторов на аналитический сигнал, однако, их существенно меньше, чем в титриметрии. Поэтому метод по селективности обладает преимуществом по сравнению с титриметрическим анализом.

Если метод позволяет определять один компонент независимо от присутствия других веществ, такой метод называется *специфичным*.

Точность анализа – собирательная характеристика, включающая правильность и прецизионность. Требование к точности зависит от цели

анализа. Так, например, точность при определении действующих компонентов в фармацевтических препаратах не должна превышать 1 %, тогда как точность при анализе почвы, загрязненной солями тяжелых металлов, может составлять десятки процентов.

Высокой точностью обладают гравиметрические и титриметрические методы, соответственно, 0,05–0,2 % и 0,1–0,5 %. Из современных методов очень точный кулонометрический метод, позволяющий определять содержание анализируемого компонента с погрешностью 0,001–0,01 %. ¹¹

Экспрессность метода – продолжительность, быстрота проведения анализа. Современный химический анализ развивается в сторону сокращения времени, необходимого для проведения анализа. Так, методом инверсионной вольтамперометрии в пробе питьевой воды можно определить концентрацию ионов меди в течение 10 мин, методом атомно-эмиссионной спектроскопии – за несколько секунд.

Во все времена большое значение имела *стоимость проведения анализа*. Даже если аналитик выбрал метод с подходящей точностью, чувствительностью, избирательностью, а финансирование лаборатории не позволяет купить прибор, необходимый для реализации с выбранными параметрами, то проведение анализа затруднено. Иногда нет смысла тратить огромные деньги на высокоточный, селективный и чувствительный прибор, если нет необходимости в проведении такого анализа, а задачи химического анализа могут быть решены с помощью более простого, но экономически целесообразного прибора.

Каждый раз при выборе метода анализа аналитик должен выбирать «золотую середину», руководствоваться реальными задачами, а не пытаться воплотить в жизнь аналитические идеалы. Если стоит задача выбрать метод для контроля жесткости воды на водозаборе, то достаточно ограни-

¹¹ Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для ВУЗов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е издание. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.

читься точным, простым в исполнении и оснащении – экономичным методом комплексонометрии, а не покупать жидкостный хроматограф, дорогостоящий и достаточно сложный в эксплуатации. То есть, в первую очередь необходимо всегда выделить задачи, которые необходимо решить с помощью метода.

Алгоритм обработки результатов измерений

Конечной целью всех аналитических исследований является нахождение результата наиболее близкого к истинному содержанию компонента в пробе. Стремление к достижению истинного значения всегда было смыслом аналитического поиска.

Что такое истина? Возможно ли достижение истинного значения?

Истина – то, что существует в действительности, отражает действительность, правда. *Истинное* – соответствующее истине, точное, действительное, настоящее, несомненное.¹² Истина несомненно существует, но можем ли мы ее определить в ходе химического анализа? В результате анализа одного и того же объекта разными людьми получаются отличающиеся друг от друга результаты. И даже один человек, проделав повторное исследование объекта, который он изучал некоторое время назад, крайне редко может получить тот же самый результат. Где же истина? К сожалению, к истине мы можем приблизиться невероятно близко, однако, вряд ли нам удастся ее узнать на 100 %. Всею виной несовершенство средств и способов измерения.

Отклонение результата от истинной величины называют *погрешностью (неопределенностью)*.

В связи с размером погрешности любой анализ имеет показатели, характеризующие качество измерений: *правильность, воспроизводимость и точность*.

¹² Ожегов С. И. Словарь русского языка / Под ред. Н. Ю. Шведовой. – М.: Русский язык, 1988. – 750 с.

Правильность – качество измерений, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Согласно словарю Ожегова, *правильный* – 1) не отступающий от норм, правил, пропорций; 2) верный, соответствующий действительности, как должно. Кристиан Гэри под «правильностью» понимал характеристику степени близости измеренного значения некоторой величины к ее истинному значению. Но мы не знаем истинное значение, за него мы берем какое-либо *принимаемое* (опорное) за истинное. Способом оценки правильности в таком случае может быть *абсолютная* и *относительная* погрешности.

Абсолютная погрешность (Δx_i) – разность между измеренным и истинным значением:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

где x_i – результат анализа;

μ – истинное (опорное, принимаемое) значение.

Она имеет такую же размерность, что и измеряемая величина. Например, при исследовании массовой доли влаги в технической аммиачной селитре нами было взято опорное значение равное 22,5 %. В ходе эксперимента установлено значение равное 23,1 %, следовательно, абсолютная погрешность равна 0,6 %.

Отношение абсолютной погрешности измерения истинному значению измеряемой величины называется *относительной погрешностью* (Δ):

$$\Delta = |\Delta x_i| / \mu, \text{ или } \Delta = (|\Delta x_i| / \mu) \cdot 100 \, \%.$$

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов эксперимента. В зависимости от варьирования условий при получении результатов исследования объекта, можно выделить *воспроизводимость*, *внутрилабораторную прецизионность* и *повторяемость*.

Воспроизводимость – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных одним и тем же методом

на идентичных объектах, но в разных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования. Если же результаты получают в одной лаборатории на одном и том же оборудовании по одной и той же методике, но при вариации условий (температура, время и т. д.), то такая характеристика называется *внутрилабораторной прецизионностью*. Если результаты получены совершенно в одних условиях одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании, и между их получением только короткий отрезок времени, то такая характеристика называется *повторяемость*.¹³

Правильность и прецизионность определяют *точность анализа*.

Точность – степень близости результата измерения к истинному (принятому опорному) значению.

Можно по-разному классифицировать погрешности. Общепринято подразделять по характеру возникновения погрешности на *систематические* и *случайные*.

Систематические погрешности. Чаще всего систематические погрешности характеризуются постоянством проявления, поэтому *систематической* называют погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется.¹⁴

В зависимости от причин возникновения систематические погрешности подразделяют:

– погрешности метода (теоретические) – возникают из-за ошибочности или недостаточной доработанности принятой теории применяемого метода. Пример: определению уреазной активности почвы мешает присутствующие в почве ионы аммония. Они дают точно такой же эффект с реагентами как при измерении уреазной активности. Широко применяется ме-

¹³ Смагунова А. М., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – 346 с.

¹⁴ Васильев В. П. Аналитическая химия: титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для ВУЗов. Книга 1. – 2-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.

тод, который не учитывает этого влияния, и каждый раз в присутствии ионов аммония, работая по этой общепринятой методике, мы будем получать ложный результат, отводящий нас от истинного значения;

– инструментальные погрешности, погрешности, возникающие из-за применяемых средств измерения. Примеров появления такой погрешности очень много. Ярким примером является намеренная или ненамеренная неисправность весов у продавца фруктов, у которого даже пустые весы уже показывает, например, 100 грамм. Если Вы хотите купить яблоко, то его истинное значение всегда будет отличаться как минимум на 100 грамм в большую сторону. В химическом анализе явление систематической погрешности измерения за счет инструментальных неисправностей распространено часто. Например, заржавевший механизм весов будет вносить искажения в результат измерения за счет «заедания» механизма взвешивания, нарушения цепочки передачи информации и т. д. Заржавевший разновес (гиря) будет иметь уже не ту массу, которая у нее обозначена;

– субъективные (личностные) погрешности также очень распространены. Они обусловлены индивидуальными особенностями исследователя. Такого рода погрешности вызваны субъективным отношением при считывании результатов, индивидуальными особенностями проведения эксперимента.

В аналитических лабораториях существуют методы выявления случайных погрешностей. Наиболее распространено выполнение анализа одного и того же объекта независимыми друг от друга методами и сравнение полученных результатов, проведение холостого опыта, использование системы «введено–найдено» и стандартных образцов.

Если результаты, полученные независимыми методами, будут совпадать, то можно предполагать, что систематическая погрешность отсутствует. Холостой, или контрольный, опыт проводят параллельно с исследованием анализируемого вещества, используют все те же реактивы и оборудование, но не вводят в систему анализируемое вещество. Часто

используют анализ стандартного образца, когда для анализа берут аналит с уже известными параметрами и сравнивают с полученными с применением проверяемой методики.

Случайные погрешности – погрешности, которые при повторных измерениях изменяются случайным образом,¹⁵ появившиеся непредвиденно. Появляются без какой-либо закономерности. Их появление рассматривается как случайное событие. Такие ошибки встречаются в аналитических определениях постоянно. Доказательством может быть получение отличающихся бессистемно друг от друга результатов, полученных одним и тем же человеком, при исследовании одного и того же объекта в совершенно одинаковых условиях. Например, при проведении исследования первый раз он капнул на 0,1 % кислоты больше, чем во второй раз и т. д.

Таким образом, получаемые результаты располагаются всегда на каком-то отдалении от истинного значения за счет действия систематических и случайных обстоятельств, не позволяющих достигнуть истины. Существуют характеристики, описывающие приближенность результатов измерений к истинному значению.

Объективную оценку результата получают путем математической обработки значений. Как правило, ни одно единичное значение не дает представления об истинном значении величины. Поэтому на практике измерение проводится несколько раз для получения наиболее вероятного значения определяемой величины.

Из нескольких полученных единичных измерений находят среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{n} = \frac{\sum x_i}{n},$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – значения единичных измерений;

n – число измерений.

¹⁵ Васильев В. П. Аналитическая химия: титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для ВУЗов. Книга 1. – 2-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.

Среднее значение не является истинным значением, это только приближение к нему. Любой набор результатов анализа должен сопровождаться характеристикой их воспроизводимости. Существуют различные способы выражения воспроизводимости. Для воображаемого *бесконечного набора* результатов измерений введена величина, называемая стандартным отклонением и обозначаемая σ (*генеральное*):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}},$$

где x_i – результат i -го единичного измерения;

N – общее число данных.

Можно показать, что для *конечного* числа данных более точное приближение для σ (оценка) получается в случае, если в знаменателе выражения вместо общего числа данных N использовать число степеней свободы ($N - 1$). Тогда стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение, средняя квадратичная погрешность), рассчитанное из *конечного числа данных*, выражают следующей формулой:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}.$$

Чем больше число измерений, тем точнее получается вычислить стандартное отклонение. Так как в химическом анализе число измерений обычно невелико, характеристикой воспроизводимости служит величина s .

Стандартное отклонение можно рассчитать и по следующей формуле, если необходимо оценить возможную погрешность результата единичного измерения:

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N - 1}}.$$

Часто стандартное отклонение выражают в относительной форме – в виде относительного стандартного отклонения, представляющего собой отношение стандартного отклонения к среднему:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}.$$

Обычно его выражают в процентах и в этом случае иногда называют коэффициентом вариации:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \, \%.$$

Воспроизводимость числа измерений можно повысить, увеличив число данных.

Стандартное отклонение, рассчитанное из серии экспериментальных данных, обобщенно характеризует воспроизводимость, присущую методике анализа. Теория статистики позволяет, исходя из экспериментальных значений среднего и стандартного отклонения, рассчитать интервал, внутри которого может с заданной вероятностью находиться величина μ . Этот интервал называется *доверительным интервалом* (Δx), его границы – *доверительными границами*, а соответствующая вероятность – *доверительной вероятностью* (ее обычно выражают в процентах).

Доверительный интервал рассчитывают по формуле:

$$\Delta x = \frac{t(p,f) \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где t – статический коэффициент (коэффициент Стьюдента), величина которого зависит от заданной доверительной вероятности (p) и числа степеней свободы ($f = n - 1$). Коэффициент берут из таблицы. Следует отметить, что наиболее применяемыми значениями p являются 0,95 и 0,99.

Положение доверительных границ для среднего значения рассчитывают по формуле:

$$x \pm \frac{t(p,f) \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

Таким образом, получается, что истинное значение находится в пределах от $x - \frac{t(p,f) \cdot s}{\sqrt{n}}$ до $x + \frac{t(p,f) \cdot s}{\sqrt{n}}$. Полуширина доверительного интервала – это произведение коэффициента t на стандартное отклонение среднего (s/\sqrt{n}).

Видно, что, чем больше число измерений, тем уже доверительные границы и выше точность анализа.

Возможно оценить величину стандартного отклонения, зная величину доверительного интервала, и наоборот. Если для единичного значения (для 95 %-й доверительной вероятности) доверительный интервал оставляет $27,37 \pm 0,06$ г, то стандартное отклонение примерно в два раза меньше 0,06, т. е. 0,03 г.

Результат анализа представляют в форме среднего значения серии параллельных измерений с рассчитанным доверительным интервалом.

Правила оформления результатов анализа

Сперва необходимо четко представлять, что такое *значащие цифры*.

Значащими цифрами называются цифры в их десятичном представлении, отличные от нуля, и нуль, если он находится между значащими цифрами или является представителем сохраненного десятичного разряда. Нули в множителе не учитываются. Так, в числе 0,003020 только первые три нуля не являются значащими.

Другие примеры:

- 1) 0,2295 – 4 значащие цифры, первая цифра – 2;
- 2) 0,00183 – 3 значащие цифры, первая цифра – 1;
- 3) 30170 – 5 значащих цифр, первая цифра – 3, последний нуль – также значащая цифра;
- 4) 20000 – 5 значащих цифр, первая цифра – 2, все последующие нули – также значащие цифры;
- 5) $0,02 \cdot 10^6$ – одна и единственная значащая цифра – 2.

Результат вычисления должен содержать строго определенное количество значащих цифр. При этом последняя цифра является сомнительной, а предпоследняя – достоверной, например, в числе $1,234 \pm 0,003$ цифра 4 является сомнительной, а цифры 1, 2 и 3 – достоверными.

На практике применяют приближенные числа, имеющие три-четыре значащих цифры. Все цифры, кроме нуля, всегда значащие. Нуль является

значащей цифрой, если он стоит между другими цифрами, например, в числе 1,105. Нуль не является значащей цифрой, если он стоит слева от других цифр. Например, в числе 0,00115 три нуля, стоящих слева от цифры 1, являются незначащими. Нуль, стоящий справа от цифры в числе, может быть как значащим, так и незначащим. Если число представлено в стандартном виде, то нули, стоящие справа, всегда являются значащими цифрами. Например, число $1,2 \cdot 10^4$ имеет две значащие цифры, при этом без степени оно имеет вид 12 000, в котором три нуля справа от цифры 2 являются незначащими. Эти три нуля стоят взамен неизвестных цифр. Еще один пример – число $1,20 \cdot 10^4$, оно имеет три значащие цифры, при этом без степени оно также записывается в виде 12 000, но в котором уже два последних нуля являются незначащими цифрами, а нуль после цифры 2 – значащий.

В представляемых результатах анализа оставляют такое количество значащих цифр, которое адекватно отражает точность анализа. При этом пользуются общепринятыми правилами округления:

1) погрешность результата анализа указывается двумя значащими цифрами, если первая из них равна 1 или 2, и одной, – если первая равна 3 и более;

2) результат анализа округляется до того же десятичного разряда, которым оканчивается округленное значение абсолютной погрешности.

3) округление производится лишь в окончательном результате, а все промежуточные вычисления проводят с несколькими лишними значащими цифрами.

Нормативные документы: понятие, структура, обработка результатов измерений

Чаще всего работа по проведению аналитических работ лабораторий регламентируется нормативными документами. *Нормативный документ* в анализе – документ, устанавливающий правила, общие принципы или характеристики, касающиеся проведения анализа. К нормативным доку-

ментам относятся ГОСТы (государственный стандарт), РД (руководящий документ), ОСТы (отраслевой стандарт) и некоторые другие. В нормативном документе оговариваются все условия проведения анализа, начиная с оборудования и заканчивая обработкой результатов. В основе документа лежит аттестованный алгоритм действий. Аттестованная методика измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности. Одним из показателей точности является значение неопределенности или приписанной характеристики погрешности методики. В случае выполнения действий по алгоритму, представленному в нормативном документе, нет необходимости проводить вышеописанную обработку данных, следует воспользоваться значением неопределенности (погрешности), представленным опять же в нормативном документе. *Приписанная погрешность (неопределенность)* – границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью ($\pm\Delta$, P). Например, Вы определили концентрацию ионов кадмия в питьевой воде методом инверсионной вольтамперометрии. Получили результаты: 0,10; 0,09 и 0,11 мг/дм³. Рассчитываем среднее, оно равно 0,10 мг/дм³. В нормативном документе, руководствуясь которому проведен анализ, $\pm\Delta = 20\%$, следовательно, результат анализа равен $0,10 \pm 20\%$, то есть $0,10 \pm 0,02$ мг/дм³.

Обнаружение промахов: Q-тест

Часто в серии результатов параллельных анализов один из результатов заметно отличается от остальных, такие результаты еще называют *промахами*. В таких случаях необходимо принять решение исключить такой результат из серии или оставить его. Разумеется, всегда есть соблазн удалить вообще все крайние значения, поскольку они могут существенно ухудшить общую статистику – увеличить значения стандартного отклонения и дисперсии, а также значительно изменить величину среднего.

Но единственным надежным основанием для удаления результата может служить установленный факт грубой ошибки, допущенной при его получении. Сохранять такой результат в массиве данных нельзя.

На практике для решения вопроса о сохранении или удалении результата следует руководствоваться опытом и здравым смыслом в не меньшей степени, чем результатами каких-либо статистических тестов. Часто опытный аналитик уже заранее примерно представляет себе, какую воспроизводимость следует ожидать от методики, и легко распознает подозрительные данные. Если ожидаемое стандартное отклонение известно, то можно, например, удалять все результаты, отстоящие от среднего более чем на $2s$ или $2,5s$.

Одним из многочисленных тестов, наиболее статистически корректным (в применении и к сериям малого размера) является *Q-тест*. Именно его рекомендуют использовать для выявления промахов. В основе теста лежит использование критерия *Q*:

$$Q = \frac{(X_1 - X_2)}{R},$$

где X_1 – подозрительное (сомнительное) значение;

X_2 – соседнее с ним значение;

R – размах варьирования, равный разности максимального и минимального значений в ряду.

Рассчитанная величина $Q_{\text{эсп.}}$ сравнивается с табличным $Q_{\text{табл.}}$ (табл. 1).

Таблица 1

Числовые значения $Q_{\text{табл.}}$

f^*	p^*			f	p		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	6	0,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89	7	0,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76	8	0,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70	9	0,34	0,44	0,48

* f – число степеней свободы, p – доверительная вероятность.

Пример. При определении содержания азота в образце технической аммиачной селитры титриметрическим методом получены следующие значения: 34,51; 38,00; 34,00; 36,02; 34,11 %. Является ли результат, равный 38,00 %, ошибочным?

Для удобства сначала все данные располагают в порядке возрастания или убывания: 34,00; 34,11; 34,51; 36,02; 38,00.

Затем вычисляют разность между подозрительным значением (38,00) и значением ближайшим к нему (36,02) и делят эту разность на размах всей серии (R) – разность между наибольшим и наименьшим значениями:

$$Q = (38,00 - 36,02) / (38,00 - 34,00) = 1,98 / 4 = 0,495.$$

Полученное отношение сравнивают с табличным значением Q . Так как количество измерений было 5, то число степеней свободы $f = 5 - 1 = 4$, $p = 0,95$. $Q_{\text{табл.}} = 0,64$, что больше, чем 0,495. Если рассчитанное значение Q равно табличному или превышает его, подозрительное значение следует отбросить. В нашем случае $Q_{\text{табл.}} > Q_{\text{эсп.}}$, следовательно, отбрасывать его не следует.

Для малых серий данных (от трех до пяти значений) Q -тест может выявить промах только в том случае, если его отличие от остальных значений весьма велико. При этом вероятность, что промах останется в серии, высока, следовательно, значение среднего арифметического окажется сильно искаженным. В подобных случаях рекомендуется в качестве результата анализа указывать не среднее арифметическое, а *медиану*. Для серии данных, упорядоченных по возрастанию, *медианой* называется значение, находящееся в центре этой серии (если число данных нечетное), либо полусумма двух центральных значений (если число данных четное). Перед средним арифметическим медиана имеет то преимущество, что ее величина не подвержена столь сильному влиянию промахов.

Q -тест бессмысленно применять к серии из трех значений, два из которых совпадают: тест всегда укажет на необходимость исключения третьего значения, как бы мало оно ни отличалось от двух других. То же самое,

очевидно, относится к серии из четырех результатов, три из которых совпадают и так далее.

В сомнительных случаях, когда критерий, рассчитанный из экспериментальных данных, и табличное значение очень близки, можно применить более точные способы, требующие расчета стандартного отклонения, например, результат считается промахом, если:

$$|x_1 - \bar{x}| > 3s / \sqrt{n}.$$

После отброса промаха проводят математическую обработку результатов уже без него.

Разница между результатами

При получении данных различными путями при исследовании одного и того же образца (разработка новой методики и сравнение ее данных с данными уже зарекомендовавшей себя методики, проведение параллельных исследований лабораториями и т. д.) методами статистики можно установить, есть ли достоверные различия между полученными результатами, или данные находятся в допустимых границах погрешности одной области значений.

Можно сравнить средние значения двух массивов данных. Однако такой подход будет не совсем верный, так как решение вопроса зависит не только от степени различия средних значений. Мы уже обсуждали выше вопрос, что среднее – это не значит истинное. Есть определенная область, которая позволительна для использования результатов. Так, значения 1,23 и 1,42 отличаются друг от друга, но могут лежать в одной области вблизи истинного значения, что делает их права на существование равными. Существуют специальные статистические таблицы, с помощью которых можно оценить, насколько велико должно быть различие результатов, чтобы его нельзя было считать случайным. Для оценки степени различия между разбросами серий данных используют *F-тест*, а для оценки различия между средними значениями – *t-тест*.

F-тест

F -тест показывает, имеется ли значимое различие между стандартными отклонениями двух серий данных. Для этого вычисляют величину F , представляющую собой отношение дисперсий (т. е. квадратов стандартных отклонений) сравниваемых серий:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}.$$

При этом располагают при расчетах их значения так, чтобы значение s_1^2 было больше s_2^2 . Величина F характеризуется двумя значениями числа степеней свободы f_1 и f_2 , каждое из которых на единицу меньше числа данных в соответствующей серии.

Если величина $F_{\text{эксп.}}$, рассчитанная по уравнению выше, превосходит соответствующую табличную величину $F_{\text{табл.}}$ (табл. 2) для выбранной доверительной вероятности, то различие между дисперсиями значимо.

Пример. Содержание азота в технической аммиачной селитре формальным методом было установлено с дисперсией 0,0132 ($n = 4$), а спектрофотометрически дисперсия составила 0,0262 ($n = 6$), то

$$F = 0,0262 / 0,0132 = 1,99.$$

По таблице находим, что при $f_1 = 5$, $f_2 = 3$ и $p = 0,99$ значение F -критерия составляет 28,24. Следовательно, разница в отклонениях величин не значима при 1 %-м уровне значимости и, таким образом, обе величины следует отнести к одной и той же выборке. Если F -критерий оказался меньше экспериментального, то разница между выборками достоверна.

Таблица 2

F -критерий при вероятности появления p

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
$p = 0,95$										
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77
$p = 0,99$										
1	4052	4999	5403	625	5764	5859	5981	6056	6106	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,89	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,89
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,41
$p = 0,999$										
1	от 40000 до 600000									
2	998	999	999	999	999	999	999	999	999	999
3	167	148	141	137	135	133	131	129	128	126
4	74,1	61,3	56,2	53,4	51,7	50,5	49,0	47,9	47,4	45,4
5	47,0	36,6	33,2	31,1	29,8	28,8	27,6	26,9	26,4	24,8
6	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0	19,0	18,3	18,0	16,6
7	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5	14,6	13,9	13,7	12,4
8	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9	12,0	11,5	11,2	10,0
9	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1	10,4	9,8	9,6	8,5
10	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,9	9,2	8,7	8,5	7,2

t-Тест Стьюдента

t -Тест используют для решения вопроса о том, является ли статистически значимым различие между средними значениями двух серий данных.

В случае сравнения двух серий данных уравнение примет вид:

$$\sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} / s_p,$$

где s_p – средневзвешенное стандартное отклонение двух серий.

Таким образом, уравнение преобразуется в

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}}.$$

Средневзвешенное стандартное отклонение – это величина, иногда используемая как улучшенная оценка воспроизводимости методики. Она же используется для расчета воспроизводимости по двум сериям данных в парном t -тесте. Во всех подобных случаях воспроизводимость оценивают из нескольких серий результатов анализа, например данных, полученных в разные дни, или для образцов, несколько отличающихся по составу. Это иногда бывает предпочтительнее, чем оценивать воспроизводимость из единственной серии данных. Предпосылкой для таких оценок является допущение, что каждая серия данных характеризуется одной и той же величиной случайной погрешности. В общем случае средневзвешенное стандартное отклонение s_p рассчитывают по формуле:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{N - k}},$$

где $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$ – средние значения для 1-й, 2-й, ..., k -серии данных;

$x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik}$ – отдельные значения из соответствующих серий;

N – общее число данных, равное сумме $N_1 + N_2 + \dots + N_k$.

Например, если имеется 5 серий по 20 данных в каждой (хотя, в общем случае, число данных в каждой серии может быть разным), то $k = 5$, а $N = 100$. Число степеней свободы составляет $(N - k)$, что равно $(N_1 - 1) + (N_2 - 1) + \dots + (N_k - 1)$. Таким образом, уравнение представляет собой комбинацию выражений для расчета стандартного отклонения каждой серии.

При использовании t -теста для сравнения двух средних предполагается, что обе серии данных характеризуются приблизительно одинаковыми отклонениями, т. е. каждое значение s является приближенным значением одной и той же величины σ . Это предположение можно проверить при помощи описанного выше F -теста.

Пример. Разработана новая методика титриметрического определения примеси азота в фармацевтическом препарате М. Правильность методики проверили путем сравнения результатов, получаемых разработанной методикой, с результатами, зарекомендовавшей себя аттестованной методики (%):

Разработанная методика: 20,10; 20,50; 18,65; 19,25; 19,40; 19,99 – $\bar{X} = 19,65$

Аттестованная методика: 18,89; 19,20; 19,00; 19,70; 19,40 – $\bar{X} = 19,24$

Следует определить значимость различия (F) между результатами двух методик. Расчеты удобно представлять в виде таблицы 3:

Таблица 3

Расчет значимости различий

X_1	$X_1 - \bar{X}_1$	$(X_1 - \bar{X}_1)^2$	X_2	$(X_2 - \bar{X}_2)$	$(X_2 - \bar{X}_2)^2$
20,10	0,45	0,20	18,89	0,35	0,12
20,50	0,85	0,72	19,20	0,04	0,002
18,65	1,00	1,00	19,00	0,24	0,07
19,25	0,40	0,16	19,70	0,46	0,21
19,40	0,25	0,06	19,40	0,16	0,03
19,99	0,34	0,17	–	–	–
$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = 2,26$			$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0,420$		

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0,26 / 5}{0,420 / 4} = 4,31.$$

Величина 4,31 меньше табличной при $f_1 = 5$, $f_2 = 4$ и 95 %-й доверительной вероятности, равной 6,26, что говорит о том, что величины стандартных отклонений серий сопоставимы.

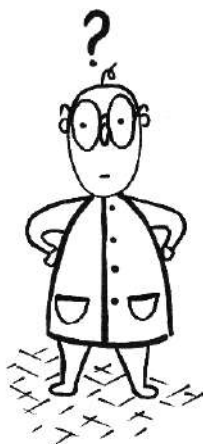
Применяя t -тест, подставляем значения в выражение:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N - k}} = \sqrt{\frac{2,26 + 0,420}{6 + 5 - 2}} = 0,546, \text{ отсюда}$$

$$\pm t = \frac{19,65 - 19,24}{0,546} \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot 5}{6 + 5}} = 1,2.$$

$t_{\text{табл.}}(2,262) > 1,2$, поэтому между результатами, полученными при помощи двух методик, нет статистически значимой разницы.

Самостоятельная работа по теме: «Основные этапы аналитических работ»



1. Перечислите основные этапы аналитических работ.

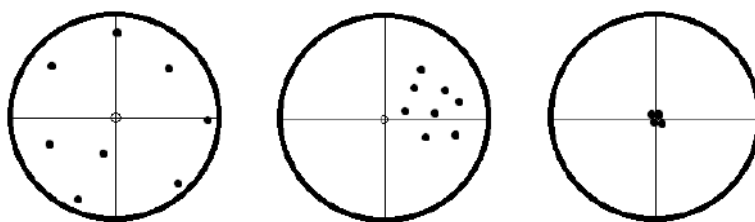
2. Что такое пробоотбор, и почему ему приписывается очень важное значение?

3. Что такое пробоподготовка?

4. Приведите примеры прямого и косвенного измерения.

5. Какие ошибки встречаются в анализе? Ответ поясните примерами.

6. Перед Вами представлено три картинки, на которых изображено графически соотношение между истинным (опорным) значением и полученными результатами. Охарактеризуйте по каждой правильность, прецизионность и точность анализа. Ответ обоснуйте.



7. Вы изобрели новую экспрессную методику определения вещества X в микстуре от кашля. В результате анализа по вашей методике получилось, что содержание вещества X : 15, 13, 14, 18, 16 %. С помощью аттестованной методики получены значения X : 17, 18, 16, 18, 16 %. Найдите промахи среди полученных результатов по вашей методике и выясните, есть ли достоверное различие между двумя группами данных (*Ответ*: промахи отсутствуют, различия между дисперсиями отсутствуют).

ЛЕКЦИЯ 4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В аналитической химии существует несколько способов выражения концентрации растворов. *Концентрация* – это величина, показывающая относительное содержание растворенного компонента в растворе. Самыми распространенными способами выражения концентрации растворов являются *массовая доля растворенного вещества в растворе, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая концентрация, титр вещества и титр по определяемому веществу*.

Массовая доля растворенного вещества в растворе – отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Обозначается ω , может быть величиной безразмерной, если речь о долях и в %. Находится по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{раств. в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad \text{и} \quad \omega = \frac{m_{\text{раств. в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%, \text{ если в } \%.$$

Например, если в 100 г раствора 5 г приходится на NaCl, то $\omega(\text{NaCl}) = 0,05$, если в долях, и 5 %, если в процентах.

Молярная концентрация («молярность» – устаревшее) – количество растворенного вещества (моль) в единице объема раствора (литр). Обозначается C_m , измеряется в моль/л. Находится по формуле:

$$C_m = \frac{\nu}{V},$$

где ν – количество вещества, моль;

V – объем раствора, л.

С учетом того, что $\nu = m / M$, формула приобретает вид:

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса, г/моль.

Встречается также обозначение «с» и «С» без нижнего индекса. **Молярная концентрация эквивалента («нормальность»** – устаревшее) – количество эквивалентов вещества (ν_3) в единице объема раствора. Обозначается C_3 , измеряется в моль экв./л. Находится по формуле:

$$C_3 = \frac{\nu_3}{V}.$$

Если учесть, что $\nu_3 = m / M_{\text{экв.}}$, где $M_{\text{экв.}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль экв., то

$$C_3 = \frac{m}{M_{\text{экв.}} \cdot V}.$$

Молярная масса эквивалента рассчитывается по формуле $M_{\text{экв.}} = M / N$, где N – число, равное тому, в какое количество раз эквивалент меньше (или равен) массе формульной единицы (атом, молекула и т. д.). Так, для окислителей и восстановителей N равно количеству электронов принятых или отданных одной частицей в окислительно-восстановительных реакциях. Например:



MnO_4^- принимает $5e^-$, следовательно $N = 5$, в таком случае $M_{\text{экв.}} = M(\text{KMnO}_4) / 5 = 158,04 / 5 = 31,608$ (г/моль экв.).

В случае кислот и оснований ориентируются на количество атомов водорода и гидроксогрупп соответственно. Например, в молекуле серной кислоты H_2SO_4 два атома водорода, следовательно, $N = 2$, тогда $M_{\text{экв.}} = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 98 / 2 = 49$ (г/моль экв.).

В молекуле гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ две гидроксогруппы, $M_{\text{экв.}} = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) / 2 = 74 / 2 = 37$ (г/моль экв.).

У солей ориентируются на количество атомов металла и заряд его иона в соли: $N = \text{количество атомов металла} \times |\text{заряд иона металла}|$. Например, хлорид кальция CaCl_2 в своем составе имеет один атом металла, заряд которого равен +2 (по модулю 2), тогда $N = 1 \times 2 = 2$, и

$$M_{\text{экв.}} = M(\text{CaCl}_2) / 2 = 111 / 2 = 55,5 \text{ (г/моль экв.)}.$$

Величина молярной массы эквивалента $M_{\text{экв.}}$ используется в титриметрическом анализе и позволяет привести к единообразию вещества относительно того, насколько они по отношению друг к другу эквивалентны в химических реакциях, что очень важно в титриметрическом анализе.

Массовая концентрация раствора – масса растворенного вещества приходится в единице объема раствора. Единицы измерения – г/л. Частным случаем применения данной концентрации в химическом анализе является титр по действующему веществу.

Титр по действующему (растворенному) веществу – масса вещества (г), находящаяся в одном миллилитре раствора. Обозначается T , измеряется в г/мл. Рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{m}{V},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Титр рабочего раствора В по определяемому веществу А, или условный титр – масса (г) определяемого вещества эквивалентная одному миллилитру рабочего раствора В. Обозначается $T_{\text{В/А}}$, измеряется в г/мл. Находится по формуле:

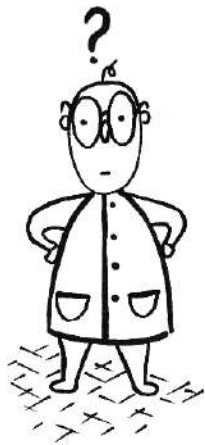
$$T_{\text{В/А}} = \frac{C_{\text{э}}(\text{В}) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{А})}{1000},$$

где $C_{\text{э}}(\text{В})$ – молярная концентрация эквивалента раствора вещества В, моль экв./л;

$M_{\text{экв.}}(\text{А})$ – эквивалентная масса вещества А, г/моль экв.

Следует употреблять именно «эквивалентно», так как рабочий раствор и определяемое вещество не всегда непосредственно контактируют.

Самостоятельная работа по теме:
«Способы выражения концентрации растворов
в аналитической химии»



1. Какие основные способы выражения концентрации в аналитической химии?

2. Перечислите единицы измерения каждой концентрации?

3. Чем отличается расчетная формула для нахождения концентрации молярной и молярной концентрации эквивалента?

4. Чем отличается титр по действующему веществу от титра по определяемому веществу?

5. Перед Вами представлено две картинки, на которых не заполнена одна из клеток. Проанализируйте ячейки по вертикали и по горизонтали и допишите то, чего не хватает в пустой клетке.

NaCl	0,1	0,1	NaCl	58,44	58,44
0,05	Na ₂ SO ₄	0,1	71,02	Na ₂ SO ₄	142,04
0,1	?	Na ₃ PO ₄	163,94	?	Na ₃ PO ₄

6. Вы работаете в лаборатории, для реализации методики необходимо приготовить растворы. У Вас в наличии имеется: 20 %-й раствор NaOH ($\rho = 1,22$ г/мл), 70 %-й раствор H₂SO₄ ($\rho = 1,615$ г/мл), сухая соль NaCl. Необходимо приготовить 250 мл 1 н. раствора NaOH, 250 мл 2 М раствора H₂SO₄ и 250 мл 0,1 %-го раствора NaCl. Какое количество веществ и воды необходимо взять для приготовления растворов. Перечислите химическую посуду, которая нужна для их приготовления. (Ответ: для приготовления раствора NaOH потребуется 40,98 мл 20 %-ного раствора щелочи и 209,02 мл воды; для приготовления раствора H₂SO₄ по-

требуется 43,34 мл 70 %-ного раствора кислоты и 206,66 мл воды; для приготовления раствора соли необходимо взять 0,25 г NaCl и довести объем водой до метки).

7. Какую навеску декагидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 100 мл 5 %-го раствора сульфата натрия? (Ответ: 12,14 г).

8. Молярная концентрация серной кислоты равна 0,1 моль/л. Какая в этом случае будет молярная концентрация эквивалента, массовая доля, титр по действующему веществу и титр серной кислоты по гидроксиду натрия? (Ответ: $C_9 = 0,2$ моль экв./л; $\omega = 0,98\%$; $T = 0,0092$ г/мл; $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} = 0,0080$ г/мл).

ЛЕКЦИЯ 5. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС КАК ОСНОВА ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Основополагающим законом, который принимается за основу в аналитической химии, является закон действующих масс (ЗДМ).

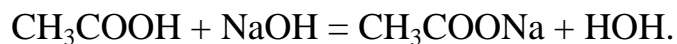
Закон действующих масс устанавливает соотношение между массами реагирующих веществ в химических реакциях при равновесии, а также зависимость скорости реакции от концентрации веществ. Закон действующих масс в 1864–1867 гг. установили норвежские ученые: математик и физико-химик Като Максимилиан Гульдберг и физико-химик и минеролог Петер Вааге (рис. 16).

Можно рассмотреть практически любую реакцию, лежащую в основе химического анализа, или вспомогательную, – все будут описаны с точки зрения ЗДМ. Например,



Рис. 16. К. М. Гульдберг (1836–1902) (слева) и П. Вааге (1833–1900) (справа)

реакция нейтрализации, широко применяемая в титриметрическом анализе:



Известно, что на практике выполняется следующее соотношение:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}] \cdot [\text{HOH}]}{[\text{NaOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где K – константа равновесия химической реакции;

$[]$ – концентрация соответствующего вещества, участвующего или образующегося в реакции.

В общем же виде для всех реакций можно применить уравнение: $aA + bB = cC + dD$, в таком случае константа равновесия выглядит следующим образом:

$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}.$$

Приведенное соотношение – математическое выражение закона действующих масс, согласно которому в состоянии химического равновесия константа равновесия химической реакции равна отношению произведения продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Константа равновесия может быть величиной размерной и безразмерной. Для выше представленного примера она безразмерна, так как числитель и знаменатель имеют одинаковые единицы измерения. Константа имеет размерность, если количество членов произведения в числителе не равно таковому в знаменателе.

В каждом последующем пункте мы с вами будем убеждаться в том, что ЗДМ действительно основа большинства аналитических процессов.

ЛЕКЦИЯ 6. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Для того чтобы применить закон действующих масс к процессам диссоциации, давайте вспомним, что такое диссоциация.

Диссоциация – в широком смысле это распад. *Электролитическая диссоциация* – разновидность диссоциации, при которой молекулы электролита распадаются на ионы под действием молекул растворителей (рис. 17). Почему молекула электролита распадается под действием растворителя? Простейшая схема диссоциации молекул с ионной и ковалентной связью представлены на рисунках 17 и 18.

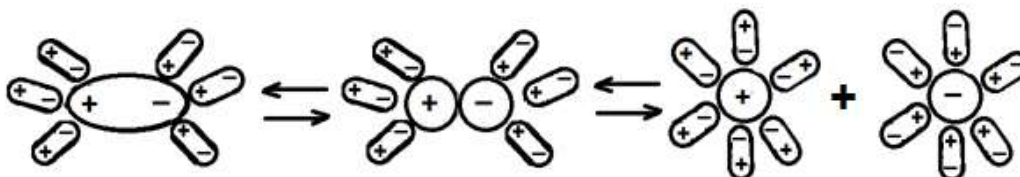


Рис. 17. Схема диссоциации молекулы электролита с ковалентной связью

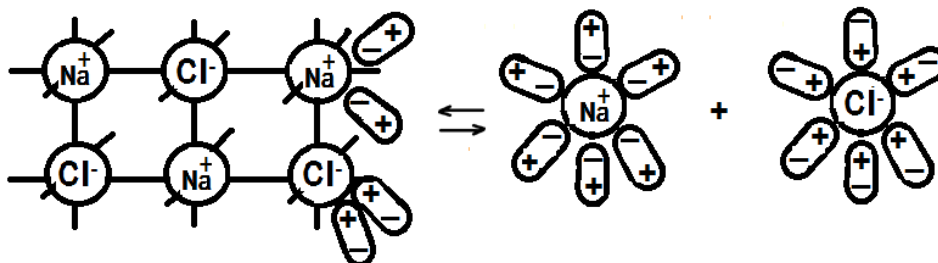


Рис. 18. Схема диссоциации электролита с ионной связью

В молекулах с ионной и ковалентной связью всегда имеются зоны, заряженные частично положительно, и зоны, заряженные частично отрицательно. Так, в случае с хлоридом натрия в местах расположения атомов и ионов натрия образуется частичный положительный заряд, а хлора – частично отрицательный. Молекулы растворителя (воды) также имеют смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента – кислорода, поэтому на нем образуется частично отрицательный, а на атоме водорода – частично положительный заряд. Ясно, что, бу-

дучи структурами с неравномерным распределением электронной плотности, молекулы воды притягиваются частично положительно заряженной частью к отрицательно заряженному участку электролита. Часть молекул выстраивается положительно заряженным атомом водорода к области частично отрицательной у электролита – атому хлора. Молекула воды, имеющая разную заряженность двух противоположных по расположению участков, называется диполем. Диполи «обволакивают», например ионы натрия в узле кристаллической решетки, извлекая его из структуры электролита и перенося в раствор. Таким образом осуществляется процесс электролитической диссоциации.

Теория электролитической диссоциации была открыта в 1887 г. Ее открытию мы обязаны Вильгельму Фридриху Оствальду русскому и немецкому физико-химику (рис. 19) и шведскому физико-химику Сванте Августу Аррениусу (рис. 20).



Рис. 19. В. Ф. Оствальд
(1853–1932)



Рис. 20. С. А. Аррениус
(1859–1927)

В 1903 г. Сванте Аррениус получил Нобелевскую премию за развитие теории электролитической диссоциации.

Основные положения теории электролитической диссоциации

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – положительные и отрицательные.

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные частицы движутся к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Поэтому положительно заряженные частицы называются катионами, а отрицательно заряженные – анионами.

3. Направленное движение ионов в растворе происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами (катод заряжен отрицательно, а анод – положительно).

4. Параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация).

Сегодня трудно представить аналитическую химию без знаний об электролитической диссоциации. Только с появлением этой теории стало возможным полноценно объяснять все аналитические процессы, касающиеся химических процессов.

Процесс диссоциации также можно описать согласно закону действующих масс. Зная, что электролиты подвергаются электролитической диссоциации и то, что к описанию этого процесса можно подключить ЗДМ, позволяет дать аналитику ряд очень важных характеристик электролитов, позволяющих описывать количественные изменения в растворе.

До того, как мы приступим к описанию применения ЗДМ к различным электролитам, следует оговориться, что все вещества в зависимости от своей природы и некоторых условий диссоциируют в разной степени. Характеристикой их возможности диссоциировать является степень диссоциации – α .

Степень диссоциации – величина, характеризующая отношение продиссоциировавших молекул (n) вещества к общему числу его молекул (N).

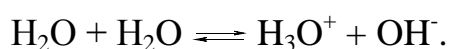
То есть, величина α показывает, какая часть молекул от их общего количества распадается на ионы. Выражается в долях или процентах:

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

В зависимости от величины α различают сильные электролиты ($\alpha > 0,3$), средние ($0,03 < \alpha < 0,3$) и слабые ($\alpha < 0,03$).

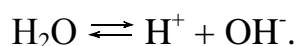
ЛЕКЦИЯ 7. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Молекулы воды, хотя и незначительно, все же распадаются на ионы:



Такой процесс ионизации объясним благодаря знанию о том, что при взаимной ориентации двух молекул воды вследствие притяжения протона одной из неподеленных пар кислорода связь между кислородом и протоном H^+ , расположенным по оси ориентации, ослабляется и становится возможным протекание реакции самоионизации воды. Следовательно, ион водорода в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ . Однако чтобы упростить запись, пишут H^+ .

Константу ионизации воды и концентрации протонов и гидроксид-ионов вычисляют по электропроводности. Ионизация воды – процесс обратимый, который схематично можно изобразить:



Применив к этому процессу закон действующих масс, выводят уравнение термодинамической константы ионизации воды:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активные концентрации протонов H^+ , гидроксид-ионов OH^- и молекул воды.

Экспериментально найденное при 25 °C значение константы ионизации воды $K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$. В одном литре воды содержится 55,5 моль молекул воды, из которых $1 \cdot 10^{-7}$ находится в ионизированном состоянии, а остальное

количество в виде неионизированных молекул. Зная, что концентрация неионизированных молекул значительно превышает число ионизированных, то ее принимают постоянной величиной. Поэтому, преобразуя уравнение константы ионизации, умножая K_a на значение активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$, получают постоянную величину – *ионное произведение воды* ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), равное

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = 55,50 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

В химически чистой воде концентрация протонов равна концентрации гидроксид-ионов ($1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Концентрации ничтожно малы, поэтому активности равны молярным концентрациям:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом получается: $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, если полученное выражение прологорифмировать:

$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 1 \cdot 10^{-14}$ и каждый его член умножить на «-1», то получаем: $-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$.

Учитывая, что $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$, а $-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$, получаем:

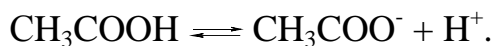
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

ЛЕКЦИЯ 8. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ

Для слабых электролитов очень важны две характеристики: степень диссоциации (α) и константа диссоциации (K_d).

Константа диссоциации согласно ЗДМ – это отношение произведения концентраций ионов, образующихся в процессе диссоциации, к концентрации непродиссоциировавшего вещества в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам. Константа диссоциации – это не что иное, как математическое выражение ЗДМ применительно к процессу диссоциации.

Например, процесс диссоциации уксусной кислоты может быть описан уравнением реакции:



Для него выражение константы диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{д.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Константа диссоциации зависит от природы вещества, температуры и природы растворителя. Чем больше значение $K_{\text{д.}}$, тем сильнее электролит.

Между константой диссоциации и степенью диссоциации существует взаимосвязь, выражаемая через *закон разбавления Оствальда*.

Если концентрацию раствора электролита обозначить за C , а степень диссоциации через α , то концентрации ионов, образовавшихся при диссоциации, будут равны $C \cdot \alpha$, а концентрация электролита $C \cdot (1 - \alpha)$. $K_{\text{д.}}$ будет выглядеть следующим образом:

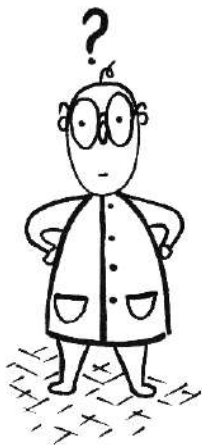
$$K_{\text{д.}} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Если значение α значительно мало по сравнению с 1, то им можно пренебречь, тогда: $K_{\text{д.}} = C \cdot \alpha^2$, отсюда $\alpha = \sqrt{K_{\text{д.}} / C}$.

Таким образом, получается, что чем выше концентрация раствора, тем меньше степень диссоциации, и наоборот.

Самостоятельная работа по теме: «Применение закона действующих масс к слабым электролитам»

1. В чем суть закона действующих масс?
2. Что такое степень диссоциации?

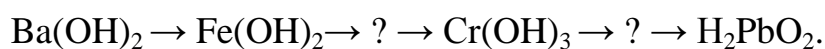


3. По какому признаку все электролиты делят на слабые, средние и сильные?

4. Какие величины характеризуют слабые электролиты в их растворах?

5. Каков физический смысл закона разбавления Оствальда?

6. Перед Вами представлена цепочка превращений. Проанализируйте, какая последовательность заложена в ее основу и допишите формулу вещества, которого не хватает:



7. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты в ее 0,1 М растворе. Как изменится величина степени диссоциации, если раствор разбавить в 10 раз? (Ответ: 1,32 %; увеличится в 3 раза).

8. Сравните рН 0,1 М растворов NaOH и NH₄OH. (Ответ: рН_{NaOH} = 13,0; рН_{NH₄OH} = 11,2).

9. Какой объем 70 %-й уксусной кислоты ($\rho = 1,0733 \text{ г/см}^3$) и воды необходимо смешать, чтобы приготовить 250 мл раствора с рН = 2? (Ответ: 113,8 мл 70 %-й уксусной кислоты и 136,2 мл воды).

ЛЕКЦИЯ 9. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Закон действующих масс для сильных электролитов неприменим, так как величина их констант диссоциации зависит от концентрации, и никакими методами не удастся в растворе сильного электролита обнаружить непродиссоциировавшие молекулы. Это позволило сделать вывод о том, что молекулы сильных электролитов диссоциируют нацело и к ним не применимы характеристики, применимые для слабых электролитов. Для сильных электролитов даже в самых маленьких концентрациях действуют электростатические силы, которые невозможно не учитывать. Для сильных электролитов применяют характеристики как раз учитывающие эти взаи-

модействия: ионная сила раствора (μ , иногда обозначают I), активности ионов (активные концентрации, a) и коэффициенты активности (f).

Ионная сила раствора – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионом. Равна полусумме произведений концентрации ионов на их заряд в квадрате:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация отдельного иона, моль/л;

Z_i – заряд иона.

Суммирование происходит по всем типам ионов, присутствующих в растворе. Если в растворе присутствует несколько электролитов, то вычисляется суммарная ионная сила с учетом каждого иона всех электролитов в одной формуле.

Например, для раствора NaCl с концентрацией 0,001 моль/л, в котором присутствуют два вида однозарядных ионов Na^+ и Cl^- , с концентрациями также равными 0,001 моль/л, ионная сила будет вычисляться следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu(\text{NaCl}) &= 0,5 \cdot \left(z^2(\text{Na}^+) \cdot C(\text{Na}^+) + z^2(\text{Cl}^-) \cdot C(\text{Cl}^-) \right) = \\ &= 0,5 \cdot (1^2 \cdot 0,001 + (-1)^2 \cdot 0,001) = 0,5 \cdot (0,001 + 0,001) = 0,001 \text{ (моль/л.)} \end{aligned}$$

За счет действия электрического поля, в случае возникновения условий для протекания химической реакции, не все ионы будут вступать в реакцию, не все будут активны в определенный момент. Концентрация, согласно которой ионы будут способны вступать в химическую реакцию, называется *активная концентрация* или *активность*. Обозначается буквой a , измеряется в моль/л.

Коэффициент, показывающий отношение между активностью и молярной концентрацией, называется коэффициентом активности f , выражается в долях или % и не может быть больше 1 или 100% соответственно. Находится по формуле:

$$f = \frac{a}{C_m} \text{ и } f = \frac{a}{C_m} \cdot 100 \%$$

Коэффициент активности можно найти по таблице, зная ионную силу раствора (табл. 4).

Таблица 4

Значения коэффициентов активности при разной ионной силе раствора

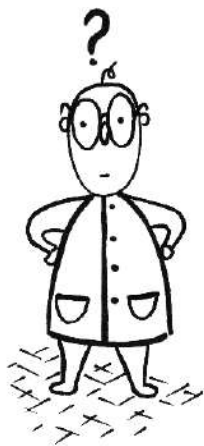
Значение заряда	μ								
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
1	0,975	0,964	0,945	0,925	0,900	0,855	0,810	0,760	0,700
2	0,903	0,870	0,805	0,742	0,670	0,550	0,450	0,370	0,240
3	0,802	0,730	0,640	0,510	0,440	0,320	0,240	0,180	0,080
4	0,678	0,580	0,450	0,350	0,250	0,150	0,100	0,060	0,030
H ⁺	0,975	0,970	0,950	0,930	0,910	0,880	0,860	0,830	0,760
OH ⁻	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,850	0,810	0,760	0,700

Коэффициент активности можно найти также расчетным путем по формуле Дебая-Хюккеля, зная ионную силу раствора:

$$\lg f = \frac{-0,5 \cdot z^2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}.$$

Если раствор очень разбавлен и ионная сила менее 0,005, то, знаменателем пренебрегают:

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \mu^{1/2}.$$



Самостоятельная работа по теме:

«Сильные электролиты»

1. Дайте формулировку закона действующих масс.
2. Перечислите самые распространенные сильные электролиты.

3. На чем основан механизм электролитической диссоциации сильных электролитов. Поясните на конкретном примере.

4. Какие показатели характеризуют растворы сильных электролитов?
Перечислите их.

5. Какие из формул веществ являются лишними в перечне сильных электролитов: CH_3COOH , CH_3COOK , Na_2CO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , HCl , KCl ?

6. Зарисуйте рисунок в тетрадь, найдите принцип, по которому располагаются вещества по вертикали и горизонтали. Запишите в пустую ячейку формулу вещества согласно выявленному принципу.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	KCl	?
$\text{CaCO}_3 \downarrow$	AgNO_3	Na_2S
Na_2CO_3	$\text{AgCl} \downarrow$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

7. Чему равны активности Ba^{2+} и Cl^- в 0,1 н. растворе хлорида бария?
(Ответ: $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,014$ моль/л; $a(\text{Cl}^-) = 0,074$ моль/л).

8. Чему будет равна ионная сила раствора, если концентрация в нем CuSO_4 равна 0,005 моль/л, а концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ равна 0,01 моль/л?
(Ответ: $\mu = 0,08$).

9. Как изменится активность ионов аммония в 0,001 н. растворе хлорида аммония, если к 1 л раствора добавить 0,01 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$? (Ответ: уменьшится на 23 %).

ЛЕКЦИЯ 10. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМ БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ

Многие реакции, как в качественном, так и количественном анализе проходят только при определенном значении pH, а изменение pH часто приводит к изменению направления реакции и, соответственно, получению иного аналитического результата, вплоть до его отсутствия. Часто причи-

ной изменения кислотности является образование протонов и гидроксид-ионов в ходе аналитической реакции. Также рН может меняться за счет выщелачивания стеклянной посуды во время хранения раствора, а также вследствие поглощения кислотоизменяющих газов из воздуха, например, поглощение водой углекислого или сернистого газа приводит к образованию угольной и сернистой кислот и, соответственно, к подкислению раствора. Для того чтобы поддерживать рН на определенном уровне, используют *буферные растворы*.

В широком смысле *буферные растворы* – это растворы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава. Кроме поддержания рН буферные системы могут быть направлены на поддержание различных параметров: концентрации иона металла в растворе, потенциала раствора и т. д. Буферная система представляет из себя комплекс компонентов, каждый из которых направлен на стабилизацию параметра, отклоняющегося в какую-либо сторону. Буферные системы, поддерживающие значение рН, называются кислотно-основными.

Кислотно-основными буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или основания и при разведении. Простейшими буферными растворами являются смеси слабых кислот с их солями и слабых оснований с их солями.

Среди множества кислотно-основных буферных систем большее применение нашли следующие (табл. 5).

Таблица 5

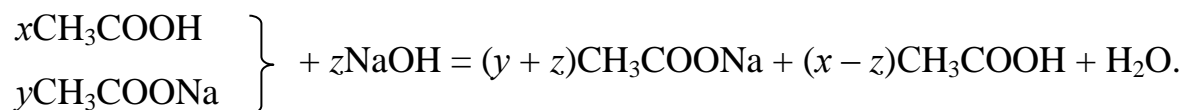
Состав некоторых кислотно-основных буферных систем

Буферная система	Состав	Значение рН раствора при мольном соотношении компонентов 1:1	Область действия рН
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,76	3,8–5,8
Аммиачная	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,30	8,2–10,2
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,80	6,2–8,2

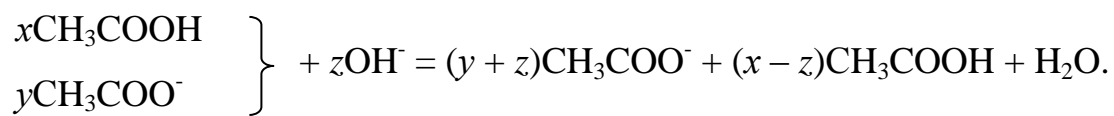
Механизм действия буферных систем

Свойство буферных систем поддерживать рН на определенном уровне при добавлении к ним сильных кислот и щелочей основано на способности компонентов буферной системы связывать поступающие протоны или гидроксид-ионы с образованием продуктов реакции, незначительно влияющих на кислотность среды. Например, при добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества гидроксида натрия NaOH происходит нейтрализация гидроксид-ионов избытком уксусной кислоты CH_3COOH .

Реакция протекает по схеме:

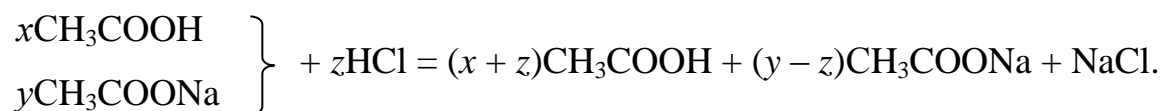


Или в ионной форме:

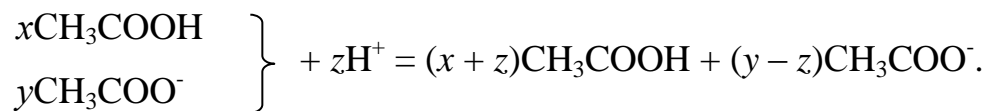


Образование воды не влияет на рН раствора.

Если добавить избыток кислоты, то в сохранении состояния будет играть роль другой компонент, и реакции будут выглядеть следующим образом:

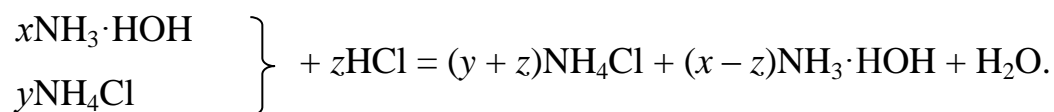


Или в ионной форме:

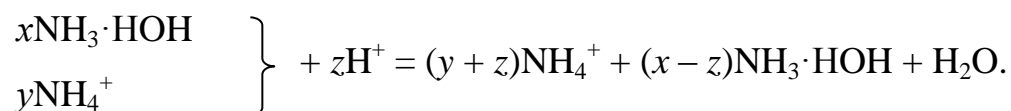


Образуется слабая уксусная кислота, которая незначительно влияет на рН раствора.

Процессы, происходящие при введении сильной кислоты в аммиачную буферную систему можно выразить следующей схемой:

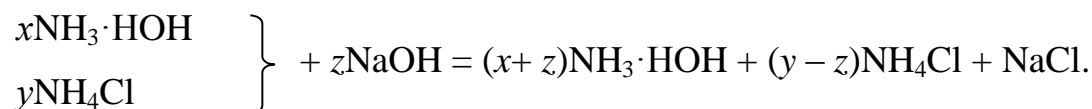


Или в ионной форме:

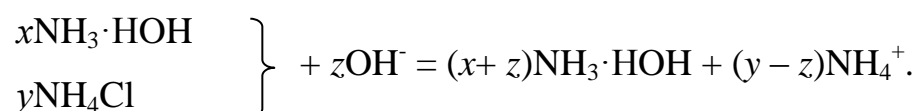


Образуется малодиссоциирующее вещество – H_2O .

Если в раствор смеси добавить раствор щелочи, например NaOH , то процесс пойдет по схеме:



Или в ионной форме:



Образуется малодиссоциирующее вещество – $\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}$.

Вычисление pH буферных растворов

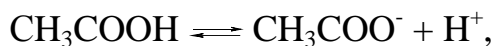
Величину pH, создаваемую тем или иным буферным раствором, можно вычислить, используя несложные математические расчеты. Зная pH, которое необходимо поддерживать с помощью буферной системы, можно вычислить количество компонентов, необходимое для приготовления буферного раствора с заданным pH.

1. Вычисление pH буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью.

Пример. Вычислить pH смеси уксусной кислоты с ее солью.

Вспомним, что ацетатная буферная система состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия. Веществом, главным образом определяющим pH системы, является уксусная кислота. Так как уксусная кислота относится к слабым электролитам, то концентрация протонов не будет равна кон-

центрации уксусной кислоты, а будет определяться степенью диссоциации кислоты. Согласно ЗДМ:



отсюда:

$$K_{\text{кисл.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Выразим концентрацию протонов:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Уксусная кислота в виде неионизированных молекул присутствует в растворе в смеси с ацетатом натрия CH_3COONa . Поэтому концентрацию ее молекул можно принять равной общей молярной концентрации кислоты в растворе, то есть $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл.}}$. Концентрацию анионов уксусной кислоты можно принять равной концентрации соли, то есть $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$, так как ацетат натрия CH_3COONa – сильный электролит, диссоциирующий в растворе на 100 %. Приняв эти упрощения, получим:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Логарифмируя полученное уравнение и заменяя знаки логарифмов на обратные, получаем:

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_{\text{кисл.}} + \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$$

где $-\lg [\text{H}^+]$ – это и есть рН, а $-\lg K_{\text{кисл.}}$ – это $\text{p}K_{\text{кисл.}}$, силовой показатель кислоты.

Если при приготовлении буферной системы взять одинаковые концентрации кислоты и соли, то концентрация ионов водорода в таком растворе будет равна константе ионизации кислоты, так как отношение $\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1$ и $[\text{H}^+] = K_{\text{д}}$, поэтому $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}}$.

Изменяя отношение концентрации кислоты к концентрации соли, можно получить серию буферных систем с различной величиной рН.

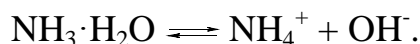
Обычно готовят ряд буферных систем из одних и тех же компонентов, меняя лишь отношение концентрации кислоты к концентрации соли от 10:1 до 1:10. В таких растворах водородный показатель будет изменяться от $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - 1$ до $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} + 1$.

2. Вычисление рН буферных систем, образованных слабыми основаниями и их солями.

Для примера возьмем аммонийную буферную систему, представляющую собой смесь растворов аммиака NH_3 и хлорида аммония NH_4Cl .

Веществом, главным образом определяющим рН системы, является гидроксид аммония. Так как гидроксид относится к слабым электролитам, то концентрация гидроксид-ионов не будет равна концентрации гидроксида аммония, а будет определяться степенью диссоциации основания в растворе.

Запишем уравнение константы диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и по закону действующих масс найдем $[\text{OH}^-]$:



Отсюда:

$$K_{\text{д.}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]},$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{д.}} \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]},$$
$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \cdot \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Логарифмируя полученное уравнение и заменяя знаки логарифмов на обратные, получаем:

$$\lg[\text{OH}^-] = \lg K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}},$$
$$-\lg [\text{OH}^-] = -\lg K_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$-\lg [\text{OH}^-] = \text{pOH}, \quad -\lg K_{\text{осн.}} = \text{p}K_{\text{осн.}}, \text{ тогда}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Зная, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получим:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$$

В случае слабого основания и его соли наблюдается такая же картина, как и для слабой кислоты с солью – pH зависит от соотношения компонентов буферной системы.

Буферная емкость

Невозможно бесконечно приливать к буферному раствору кислоту или щелочь без изменения pH. При добавлении любого количества кислоты или щелочи pH изменяется, однако, не в таких значительных величинах, как если бы мы добавляли реагент в раствор без буферной системы.

Для характеристики смещения pH буферной системы существует понятие *буферная емкость*.

Буферная емкость – предельное количество сильной кислоты или щелочи (моль), которое нужно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы значение pH изменилось на единицу.

Естественно предположить, что на буферную емкость будут влиять концентрации компонентов буферной системы (чем выше концентрации, тем буферная емкость больше) и природа компонентов буферной системы. По величине буферной емкости сравнивают буферные системы по устойчивости, чем большее количество можно прилить реагента до изменения pH на единицу, тем устойчивее система, и наоборот.

Пример 1. Вычислите pH аммонийной буферной системы, содержащей смесь аммиака и хлорида аммония с концентрациями 0,5 моль/л.

Решение. Буферная система образована слабым основанием и ее солью, следовательно, pH находим следующим образом:

$$pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 9,25.$$

Пример 2. С каким значением pH получится аммонийный буферный раствор, если в 1 л раствора находится 8,5 г аммиака и 107 г хлорида аммония?

Решение.

1. Для расчетов необходимо знать молярные концентрации компонентов смеси:

$$[\text{NH}_3] = 8,5 / 17 = 0,2 \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 107 / 53,5 = 2 \text{ (моль/л)}.$$

2. Используя формулу для нахождения pH в растворе слабого основания и его соли находим:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg (0,2 / 2) = 8,25.$$

Пример 3. Как изменится pH аммонийного буферного раствора, если к 1 л раствора с pH = 9,25, где концентрации компонентов смеси равны 0,5 моль/л, добавить: а) 0,1 моль хлороводорода; б) 0,1 моль гидроксида натрия; в) разбавить раствор в 10 раз?

Решение.

а) При добавлении 0,1 моль хлороводорода концентрация NH_3 уменьшится на 0,1 моль/л и станет равной 0,4 моль/л, а концентрация NH_4Cl увеличится (за счет образующегося вновь) на 0,1 моль/л и станет равной 0,6 моль/л, тогда:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg (0,4 / 0,6) = 9,07.$$

б) При добавлении 0,1 моль NaOH концентрация NH_4Cl уменьшится на 0,1 моль/л и станет равной 0,4 моль/л, а концентрация NH_3 увеличится (за счет образующегося вновь) на 0,1 моль/л и станет равной 0,6 моль/л, тогда:

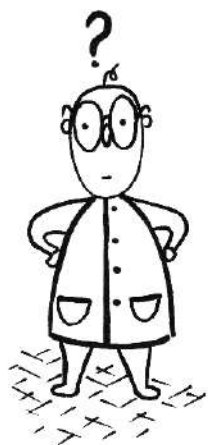
$$pH = 14 - 4,76 + \lg (0,6 / 0,4) = 9,43.$$

в) При разбавлении буферного раствора в 10 раз, в такое же количество раз уменьшатся и концентрации компонентов смеси, тогда:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg (0,05 / 0,05) = 9,25,$$

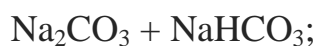
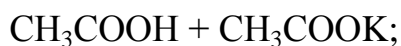
то есть при разбавлении значение pH не изменилось.

Самостоятельная работа по теме:
«Применение закона действующих масс
к кислотно-основным буферным системам»



1. Дайте определение буферных систем.
2. Перечислите самые распространенные буферные системы.
3. В чем принцип механизма действия буферных систем? Ответ поясните на конкретном примере.
4. Какие характеристики буферных систем Вы знаете?

5. Какая пара формул веществ является лишней в перечне:



6. Перед Вами представлена цепочка превращений. Проанализируйте, какая последовательность заложена в ее основу и допишите то, чего не хватает:

фталантный буферный раствор (фталевая кислота + гидрофталат калия) →
 →ацетатный буферный раствор → ? → аммонийный буферный раствор.

7. Внимательно посмотрите на перечень веществ:



Сколько стандартных буферных растворов можно получить, используя только вещества из перечня? Какому из веществ не хватило пары для

образования буферной системы? Предложите возможные варианты, обосновав выбор.

8. Какова величина константы диссоциации одноосновной кислоты, если рН раствора, содержащего 0,1 моль/л этой кислоты и 0,1 моль/л ее соли, равен 4,2? (Ответ: $5,61 \cdot 10^{-6}$).

9. Сколько мл 0,2 М раствора Na_2CO_3 надо добавить к 10 мл 0,3 М раствора NaHCO_3 , чтобы получить раствор с рН = 10,0? (Ответ: 8,5 мл).

10. Как изменится рН раствора, если к 25 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты добавить 5 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия? (Ответ: рН (0,1 М CH_3COOH) = 2,88; после добавления 5 мл NaOH рН = 4,16).

11. Какое количество раствора концентрированной уксусной кислоты ($\rho = 1,0553$ г/мл) и ацетата натрия следует взять для приготовления 1 л ацетатного буферного раствора с рН = 4,76? (Ответ: 82 г CH_3COONa и 56,90 мл раствора CH_3COOH).

Демонстрационный эксперимент по теме:

«Применение закона действующих масс к кислотно-основным буферным системам»

Демонстрация возможности буферными системами поддерживать определенный уровень кислотности раствора



Чтобы приготовить ацетатный буферный раствор с рН = 3,8, необходимо 421,5 мл 1 н. (30 мл ледяной уксусной кислоты довести до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 мл) раствора уксусной кислоты поместить в колбу на 500 мл и прилить 50 мл 1 н. (2 г гидроксида натрия растворить в мерной колбе вместимостью 50 мл) раствора гидроксида натрия, довести объем дистиллированной водой до метки.

Чтобы приготовить аммонийный буферный раствор с рН = 9,6, в мерную колбу на 500 мл вносят примерно 300 мл

дистиллированной воды и 25 мл концентрированной соляной кислоты, после встряхивания добавляют 67,5 мл раствора аммиака с плотностью 0,88 г/мл.

В раствор ацетатного буферного раствора добавить 4–5 капель раствора индикатора метилового оранжевого, в раствор аммонийного буфера – 4–5 капель фенолфталеина. Следует заострить внимание на том, что каждый индикатор сигнализирует определенную область pH, и тем самым показать, что значения величины pH ацетатного буферного раствора и аммонийного лежат в различных областях.

Каждый раствор делят в два стакана вместимостью 250 мл (можно объемы растворов увеличить разбавлением).

Для демонстрации *возможности буферными системами поддерживать определенный уровень pH* приливают 0,1 М раствор щелочи пипеткой или из бюретки поочередно к двум растворам и показывают, что при добавлении щелочи окраска продолжительное время не меняется. Однако при дальнейшем прибавлении щелочи окраска начинает меняться, что свидетельствует о том, что буферные системы не способны поддерживать pH безгранично и говорит о том, что у каждого раствора есть своя *буферная емкость*.

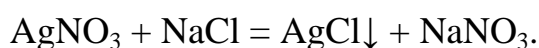
ЛЕКЦИЯ 11. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Произведение растворимости

Многие аналитические реакции основаны на образовании труднорастворимых соединений. Для понимания основных закономерностей системы «осадок–раствор» необходимо четко уяснить разницу между понятиями «насыщенный» и «ненасыщенный» растворы, растворимость веществ. Представьте, что у Вас в стакан налита вода, и Вы постепенно вносите в раствор кристаллы поваренной соли, перемешиваете. Первые кристаллы растворяются хорошо, растворение последующих порций соли вызывает

затруднение, и наступает момент, когда вновь внесенные кристаллы больше не растворяются, и, не смотря на то, что хлорид натрия считается веществом с хорошей растворимостью в воде, начинает образовываться осадок, а над осадком находится насыщенный раствор. Из курса физики и химии Вы знаете, что растворимость даже самых хорошо растворимых веществ имеет предел, но он у всех веществ разный. Раствор, в котором еще можно растворить без образования осадка новую порцию растворяемого вещества, является *ненасыщенным*, а раствор, в котором еще не выпадает осадок, но и растворить новую порцию без образования осадка уже невозможно, называется *насыщенным*. Количество вещества, которое находится в единице объема насыщенного раствора, называется *растворимостью* (моль/л, г/л и т. п.). Чаще всего под растворимостью понимают массу (г) растворенного вещества в 100 граммах растворителя. В химическом анализе особую ценность имеют реакции образования малорастворимых веществ (растворимость менее 1 г) и практически нерастворимых (растворимость менее 0,01 г).

Рассмотрим на конкретном примере процесс образования осадка в ходе химического анализа. Итак, мы смешиваем раствор нитрата серебра и хлорида натрия. Согласно уравнению идет реакция:



Образуется хлорид серебра AgCl , который не будет выпадать в осадок до того момента, пока его концентрация в растворе не превысит $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (растворимость AgCl , то есть его концентрация в насыщенном растворе). До этого значения концентрации раствор будет ненасыщенным. После завершения реакции между нитратом серебра и хлоридом натрия постепенно устанавливается равновесие в системе «раствор–осадок» (рис. 21), скорость процесса осаждения становится равной скорости процесса растворения.

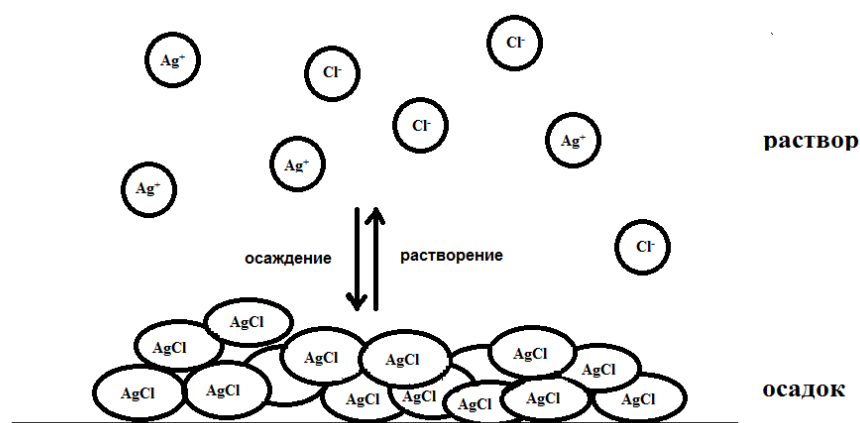
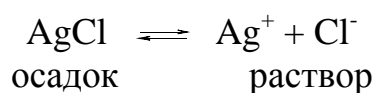


Рис. 21. Схема равновесной системы «раствор–осадок»

В насыщенном растворе над осадком хлорид серебра находится в виде ионов, в осадке – в молекулярной форме. Поэтому процесс осаждения связан с образованием молекул, а растворения, наоборот, – с диссоциацией. Поэтому процесс можно изобразить:



Записать математическое выражение скорости реакции осаждения можно в таком случае следующим образом:

$$v_1 = k_1 \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-},$$

где k_1 – константа скорости реакции осаждения хлорида серебра.

Так как скорость растворения пропорциональна активности хлорида серебра то

$$v_2 = k_2 \cdot a_{\text{AgCl}},$$

где k_2 – константа скорости реакции растворения хлорида серебра.

При наступлении равновесия $v_1 = v_2$, тогда

$$k_1 \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = k_2 \cdot a_{\text{AgCl}}.$$

Отсюда

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \frac{k_2 \cdot a_{\text{AgCl}}}{k_1}.$$

Активность твердого вещества AgCl постоянна, поэтому ее значение можно включить в константу, получается:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \frac{k_2}{k_1} = \text{ПР}.$$

Полученная таким образом константа называется *произведением растворимости* – ПР. Следует отметить, что ПР характеризует не просто насыщенный раствор, а всю систему «раствор–осадок», так как включает активность твердой фазы. ПР иногда называют термодинамическим произведением растворимости или произведением активностей:

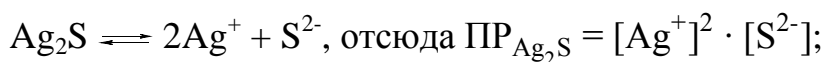
$$\text{ПР} = a_x^n \cdot a_y^m = [\text{X}]^n \cdot [\text{Y}]^m \cdot f_x^n \cdot f_y^m.$$

Так как растворимость малорастворимого соединения очень мала, следовательно, значение активности стремится к значению концентрации, и коэффициент активности принимается равным единице, в таком случае в выражении произведения растворимости оставляют концентрации ионов: $\text{ПР} = [\text{X}]^n \cdot [\text{Y}]^m$, а произведение растворимости в этом случае называется концентрационным произведением растворимости. Таким образом, произведение растворимости равно произведению концентраций ионов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Значения ПР постоянны, зависящие только от природы вещества и температуры раствора.

Пример 1. Запишите выражение ПР для AgI , Ag_2S и Ag_3PO_4 .

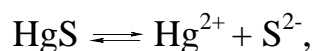
Решение. Помним, что произведение растворимости равно произведению концентраций ионов в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам.

Пишем уравнения диссоциации соединений:



Пример 2. $\text{ПР}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$. Найдите растворимость сульфида ртути(II) (моль/л и г/л).

Решение. ПР_{HgS} – это не что иное, как произведение концентраций ионов в насыщенном растворе HgS , диссоциирующего по схеме:



$$\text{ПР}_{\text{HgS}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{S}^{2-}].$$

Так как $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]$, то их можно заменить на x , в таком случае $\text{ПР} = x^2$, отсюда $x = \sqrt{\text{ПР}} = 1,26 \cdot 10^{-26}$, $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-26}$ (моль/л).

Из уравнения диссоциации следует, что из 1 моль HgS образуется 1 моль Hg^{2+} и 1 моль S^{2-} , следовательно $[\text{HgS}] = [\text{Hg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-26}$ (моль/л). Концентрация сульфида ртути(II) $[\text{HgS}]$ в насыщенных растворах – это и есть его растворимость S , следовательно, растворимость $S_{\text{HgS}} = 1,26 \cdot 10^{-26}$ моль/л. Чтобы выразить S_{HgS} в г/л, необходимо величину S_{HgS} (моль/л) умножить на $M(\text{HgS})$:

$$\begin{aligned} S_{\text{HgS}}(\text{г/л}) &= S_{\text{HgS}}(\text{моль/л}) \cdot M(\text{HgS})(\text{г/моль}) = \\ &= 1,26 \cdot 10^{-26} \cdot 232,66 = 2,9 \cdot 10^{-24}(\text{г/л}). \end{aligned}$$

Зная концентрацию ионов, можно найти концентрацию вещества, при диссоциации которого эти ионы образовались.

Условие выпадения осадка

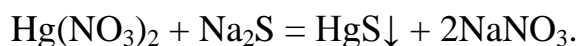
Осадок растворенного вещества не выпадает до тех пор, пока не достигнуто состояние насыщенности. Величина ПР – это тот «порог», через который необходимо «переступить» концентрациям, чтобы начал выпадать осадок, то есть значения концентраций, отвечающих ПР – это концентрации, которые присущи насыщенному раствору. Логично предположить, что осадок начинает выпадать тогда, когда произведение концентраций ионов в растворе в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, больше значения величины ПР . Произведение концентраций, не равных тем, которые отвечают насыщенному раствору, обозначают ИП – ионное произведение. Математическое выражение для нахождения ИП точно такое же как и для ПР , но для его нахождения используются так называемые

реальные концентрации, которые по величине могут отличаться от тех, которые в насыщенном растворе.

Пример. Выпадет ли осадок, если слить равные объемы 0,01 М раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М раствора сульфида натрия Na_2S ?

Решение.

1. Записываем уравнение реакции между $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S :

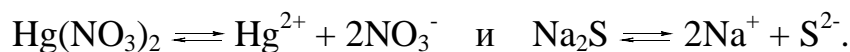


В результате реакции образуется осадок сульфида ртути(II) HgS .

2. Осадок выпадет только при условии, когда $\text{ИП} > \text{ПР}$. ИП находим по формуле:

$$\text{ИП} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}].$$

Концентрация ионов ртути Hg^{2+} и сульфид-ионов в растворе зависят от концентрации $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S , так как ионы, образующие в дальнейшем осадок, образуются при диссоциации этих солей. Оба вещества – сильные электролиты, их диссоциация идет по уравнениям:



При диссоциации 1 моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образуется 1 моль Hg^{2+} , следовательно $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Hg}^{2+}] = 0,01$ моль/л; при диссоциации 1 моль сульфида натрия образуется 1 моль сульфид-ионов, следовательно $[\text{Na}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] = 0,01$ моль/л.

Однако по условию задачи «слили равные объемы растворов», следовательно, при сливании каждый раствор претерпел разбавление в два раза, и концентрация веществ, соответственно, уменьшилась в два раза и стала равна $[\text{Hg}^{2+}] = 0,01 / 2 = 0,005$ (моль/л), $[\text{S}^{2-}] = 0,01 / 2 = 0,005$ (моль/л).

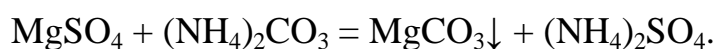
$$\text{ИП} = 0,005 \cdot 0,005 = 0,000025.$$

Значение ПР берем из таблицы 2 приложения, $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-52}$.

Так как $0,000025 > 1,6 \cdot 10^{-52}$, т. е. $\text{ИП} > \text{ПР}$, осадок HgS выпадет.

Влияние одноименных и других ионов на растворимость малорастворимых электролитов

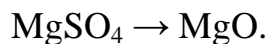
Абсолютно нерастворимых веществ не существует. Представьте, что Вы хотите определить, какая концентрация ионов магния в растворе сульфата магния, предназначенного для инъекций. Для этого Вы берете аликвоту (определенный объем исследуемого раствора) раствора сульфата магния, осаждаете ионы магния карбонатом аммония, чтобы выпал осадок карбоната магния:



Отделяете фильтрованием осадок, высушиваете, прокаливаете и взвешиваете остаток:



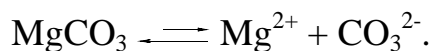
По массе образовавшегося оксида магния делаете выводы о количестве сульфата магния в аликвоте, используя схему для расчетов:



И вдруг оказывается, что количество сульфата магния гораздо меньше, чем написано на упаковке. Многие сразу начинают критиковать производителя, изготовившего несоответствующий представлениям на упаковке товар. Но дело может быть совсем не в производителе, а в Вас, человеке, проводившем анализ и получившем не совсем корректный результат. Все-му виной может быть неспособность соединений быть полностью нерастворимыми, за счет чего часть вещества, находящегося в растворе, не задерживается на фильтре при отделении осадка от маточного раствора и теряется в ходе фильтрования.

Чтобы уменьшить потери вещества в ходе анализа, в раствор над осадком добавляют вещества, понижающие его растворимость. Издавна практиковался прием добавления веществ, содержащих одноименные с осадком ионы. Так, при осаждении магния в виде карбоната следовало

бы прилить избыток раствора осадителя, тогда равновесие в процессе диссоциации и, соответственно, растворения осадка сдвинется в сторону MgCO_3 , следовательно, растворимость уменьшится:



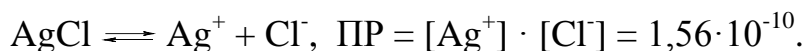
Таким образом, растворимость малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.

Пример 1. Во сколько раз растворимость AgCl в воде отличается от растворимости в 0,1 М растворе KCl ?

Решение.

Находим растворимость AgCl в воде:

1. Записываем уравнение диссоциации хлорида серебра и выражение ПР соли:



2. Из уравнения видно, что $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$ в растворе, следовательно, достаточно найти концентрацию одного из ионов, чтобы узнать растворимость соли. В выражении ПР заменим концентрации ионов через x :

$$\text{ПР} = x^2 = 1,56 \cdot 10^{-10}, \text{ отсюда } x = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5},$$

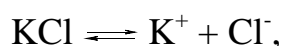
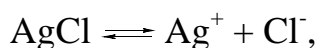
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}, S_{\text{AgCl}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Если необходимо величину S выразить в г/л, то значение S (моль/л) необходимо умножить на значение $M(\text{AgCl})$:

$$S_{\text{AgCl}} \text{ (г/л)} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 143,34 \text{ г/моль} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

Находим растворимость AgCl в 0,1 М растворе KCl :

1. Записываем уравнение диссоциации хлорида серебра, хлорида калия и выражение ПР хлорида серебра:



$$ПР = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

2. Концентрации ионов, образующихся при диссоциации $AgCl$, можно обозначить за x . Концентрация хлорид-ионов теперь будет складываться из концентрации ионов, обусловленной диссоциацией молекул осадка и диссоциацией сильного электролита KCl , так как хлорид калия сильный электролит и диссоциирует нацело:

$$[KCl] = [K^+] = [Cl^-] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Подставляя обозначенные значения концентраций ($[Ag^+] = x$, $[Cl^-] = x + 0,1$) в выражение для вычисления $ПР$, получаем:

$$ПР = [x] \cdot [x + 0,1] = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Так как концентрация хлорид-ионов, образующихся при диссоциации $AgCl$, ничтожно мала по сравнению с 0,1, мы ею пренебрегаем, и выражение приобретает вид:

$$ПР = [x] \cdot [0,1] = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Находим x : $x = ПР / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, $[Ag^+] = [AgCl] = 1,56 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Сравниваем величины растворимости в воде и в 0,1 М растворе хлорида калия (большее делим на меньшее):

$$S \text{ в воде} / S \text{ в } 0,1 \text{ М } KCl = 1,25 \cdot 10^{-5} / 1,56 \cdot 10^{-9} = 0,8 \cdot 10^4 = 8000.$$

Таким образом, $S \text{ в воде} > S \text{ в } 0,1 \text{ М } KCl$ в 8000 раз.

Было замечено, что в присутствии сильных электролитов, не содержащих одноименные ионы, растворимость малорастворимого электролита увеличивается. Например, растворимость $BaSO_4$ и $CaSO_4$ существенно повышается от прибавления солей KCl и KNO_3 . Чем выше концентрация прибавленной соли, тем выше растворимость. Это явление называется солевым эффектом, его можно объяснить в упрощенном виде с точки зрения изменения ионной силы раствора и, как следствие, активности ионов, образующих осадок. При введении в раствор электролита какой-нибудь растворимой соли увеличивается общая концентрация ионов, следовательно,

возрастают и силы межионного взаимодействия. Поэтому ионы, например, Ca^{2+} и SO_4^{2-} (в осадке находится CaSO_4), будут реже сталкиваться между собой и поверхностью осадка, так как их активность резко падает, и, как следствие, процесс растворения будет преобладать над процессом осаждения ионов из раствора.

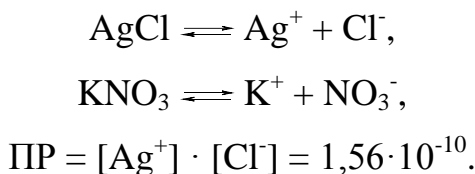
Пример 2. (продолжение примера 1). Сравните растворимость хлорида серебра в воде, 0,1 М растворе хлорида калия и 0,1 М растворе нитрата калия.

Решение:

Величины растворимости хлорида серебра в воде и в 0,1 М KCl найдены в решении первого примера: S в воде = $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л, S в 0,1 М KCl = $1,56 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Находим S_{AgCl} в 0,1 М растворе KNO_3 :

1. Записываем уравнение диссоциации хлорида серебра, нитрата калия и выражение ПР хлорида серебра:



2. Добавление сильного электролита, не содержащего одноименных ионов, влияет на ионную силу раствора и, как следствие, на активность ионов. В этом случае необходимо учитывать коэффициенты активности:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Cl}^-}.$$

Для нахождения коэффициентов активности находим ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] \cdot z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{Cl}^-] \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + [\text{K}^+] \cdot z_{\text{K}^+}^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2).$$

Величины концентраций ионов серебра и хлорид-ионов малы по сравнению с величинами концентраций ионов калия и нитрат-ионов, поэтому в расчетах их можно опустить. В этом случае:

$$\mu = \frac{1}{2} ([K^+] \cdot z_{K^+}^2 + [NO_3^-] \cdot z_{NO_3^-}^2) = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Ионную силу раствора можно найти по табл. 3, или используя расчетные формулы f_{Ag^+} и f_{Cl^-} . Так как ионы имеют равные по модулю заряды, то их коэффициенты активности будут равны $f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0,76$.

3. Находим растворимость хлорида серебра с учетом коэффициентов активности.

$[Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl]$, обозначим концентрации ионов за x , тогда выражение $ПР = [Ag^+] \cdot f_{Ag^+} \cdot [Cl^-] \cdot f_{Cl^-}$ примет вид:

$$ПР = x \cdot 0,76 \cdot x \cdot 0,76 = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ или } ПР = x^2 \cdot 0,76^2.$$

$$\text{Отсюда } x = \sqrt{ПР / 0,58} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} / 0,58} = 1,64 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, $[Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl] = 1,64 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Сравниваем величины растворимости хлорида серебра в воде, в 0,1 М растворе хлорида калия и 0,1 М растворе нитрата калия (большее делим на меньшее). Растворимость хлорида серебра в воде в 8000 раз больше растворимости в 0,1 М растворе хлорида калия (первый пример) и в 1,3 раза меньше растворимости в 0,1 М растворе нитрата калия ($S_{AgCl} \text{ в } KNO_3 / S_{AgCl} \text{ в } H_2O = 1,64 \cdot 10^{-5} / 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,3$).

Итак, присутствие в растворе сильных электролитов, содержащих одноименные с осадком ионы, способствуют уменьшению растворимости, а разноименные – увеличению (рис. 22).

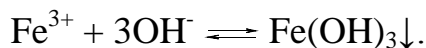
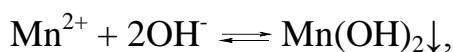


Рис. 22. Сильные электролиты, содержащие одноименные с осадком ионы, снижают растворимость, а сильные электролиты, не содержащие одноименные ионы – увеличивают

Дробное осаждение

Для разделения ионов используется дробное осаждение. Например, у Вас в растворе есть ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} . Их необходимо разделить. Какие действия можно предпринять? Одним из способов разделения является их дробное осаждение. Если к этому раствору приливать постепенно раствор щелочи, то один из ионов начнет выпадать первым, только потом – второй. Чтобы оценить возможность разделения ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} дробным осаждением щелочью, нужно выполнить ряд действий.

Запишем уравнения реакций осаждения:



1. Найдем значение pH, при котором начнут выпадать осадки гидроксидов марганца(II) и железа(III). Для этого вспомним, что осадки начинают выпадать, когда $\text{ИП} > \text{ПР}$. Запишем выражения для нахождения ПР гидроксидов:

$$\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14},$$

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1,1 \cdot 10^{-39}.$$

Величина рН определяется присутствием в растворе гидроксид-ионов. Для того чтобы найти рН начала выпадения осадков, выразим концентрацию гидроксид-ионов из формул для нахождения ПР:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2}}{[\text{Mn}^{2+}]}} \quad , \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} \quad .$$

Допустим, что до осаждения концентрация ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в растворе была равна 0,1 моль/л, тогда концентрации гидроксид-ионов будут следующими:

а) для начала осаждения Mn^{2+} ;

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-14}}{0,1}} = \sqrt{40 \cdot 10^{-14}} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)},$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 6,3 \cdot 10^{-7} = 6,2,$$

$$\text{pH} = 14 - 6,2 = \mathbf{7,8}.$$

Таким образом, ионы Mn^{2+} в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$ начнут выпадать, когда значение рН раствора достигнет 7,8.

б) для начала осаждения Fe^{3+} ;

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-39}}{0,1}} = \sqrt[3]{11 \cdot 10^{-39}} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ (моль/л)},$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 2,2 \cdot 10^{-13} = 12,7,$$

$$\text{pH} = 14 - 12,7 = \mathbf{1,3}.$$

Ионы железа Fe^{3+} начнут выпадать в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в тот момент, когда значение рН раствора достигнет 1,3.

2. Найдем значение рН, при котором произойдет завершение выпадения осадков. Ионы считаются осажденными, если их концентрация в растворе не превышает 10^{-6} моль/л. Поэтому концом осаждения будем считать состояние системы, в которой концентрация ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} составляет 10^{-6} моль/л.

Для конца осаждения Mn^{2+} :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-14}}{10^{-6}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)},$$

$$pOH = -\lg 2 \cdot 10^{-4} = 3,7,$$

$$pH = 14 - 3,7 = \mathbf{10,3}.$$

Для конца осаждения Fe^{3+} :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-39}}{10^{-6}}} = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-33}} = 1,03 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)},$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1,03 \cdot 10^{-11} = 10,9,$$

$$pH = 14 - 10,9 = \mathbf{3,1}.$$

Получается, что $Mn(OH)_2$ начинает выпадать в осадок, когда pH раствора становится 7,8, а заканчивает при pH = 10,3. $Fe(OH)_3$ начинает выпадать в осадок при pH = 1,3, а заканчивает уже при pH = 3,1.

Графически можно изобразить области осаждения (рис. 23). Так как области не перекрывают друг друга, то дробно осадить ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} можно.

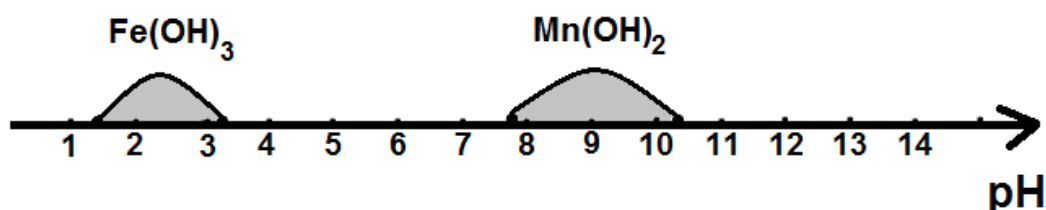


Рис. 23. Графическое изображение областей pH, соответствующих осаждению $Mn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$

Если бы области соприкасались или перекрывали друг друга (рис. 24), то полноценное количественное дробное осаждение было бы невозможно из-за того, что существуют значения pH, при которых осаждаются одновременно оба иона.

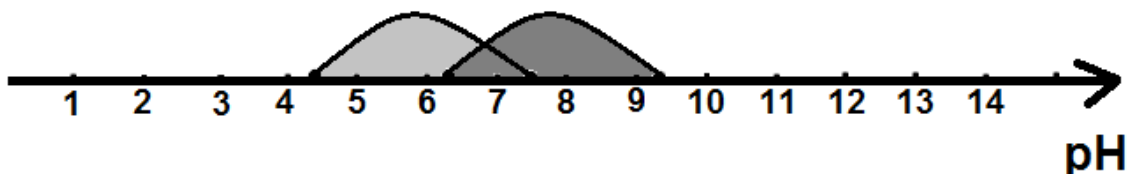
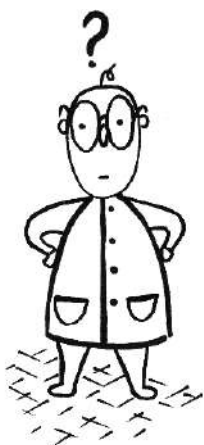


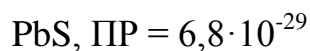
Рис. 24. Графическое изображение областей pH, соответствующих частичному совместному осаждению

Подобным образом можно выяснить, возможно ли дробное осаждение ионов не только в виде гидроксидов. Например, при осаждении иодид- и бромид-ионов солями серебра находят pAg ($pAg = -\lg [Ag^+]$). Алгоритм расчетов при этом тот же самый, но вместо pH находят интервалы на шкале pAg .

Самостоятельная работа по теме:
«Применение закона действующих масс
к гетерогенным системам»



1. Дайте формулировку закона действующих масс.
2. Приведите примеры 5–6 распространенных малорастворимых сильных электролитов.
3. Каков физический смысл произведения растворимости?
4. Чем отличается ИП от ПР?
5. Для каждого из вышеперечисленных примеров представьте выражение для нахождения ПР.
6. Какое соотношение между ИП и ПР должно выполняться, чтобы выпал осадок?
7. Каким образом влияют электролиты на растворимость осадков малорастворимых электролитов?
8. Какие из формул веществ являются лишними в перечне сильных электролитов: CH_3COOH , Ag_2CrO_4 , $CaCO_3$, NH_4Cl , $PbCl_2$, $AgCl$, CuS ?
9. Перед Вами представлена цепочка превращений. Проанализируйте, какая последовательность заложена в ее основу и допишите недостающий элемент:
$$PbCl_2 \rightarrow PbS \rightarrow ? \rightarrow Bi_2S_3.$$
10. Расставьте в порядке уменьшения растворимости вещества в каждой из групп:



Ответ обоснуйте.

11. Выпадет ли осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если на 0,2 н. раствор хлорида магния подействовать равным объемом 0,2 н. раствора: а) NH_3 ; б) NaOH ? (Ответ: выпадет в обоих случаях).

12. Сравните растворимость AgCl в воде и в 0,01 М растворе KCl . (Ответ: растворимость в воде в 625 раз выше, чем в KCl).

13. Как изменится растворимость AgBr по сравнению с растворимостью в воде, если осадок перенести в 0,1 М раствор KNO_3 ? (Ответ: увеличится в 1,3 раза).

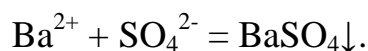
14. Произведение растворимости $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = 1,5 \cdot 10^{-32}$. Вычислить растворимость этой соли в граммах на литр. (Ответ: $1,38 \cdot 10^{-4}$ г/л).

15. Будет ли осаждаться сульфид меди, если к 10 мл 0,1 М раствора CuSO_4 прибавить 1 мл насыщенного раствора: ZnS , CdS , Ag_2S ? (Ответ: будет во всех случаях).

Демонстрационный эксперимент по теме: «Применение закона действующих масс к гетерогенным системам»

Понятие произведения растворимости

$\text{ИП} > \text{ПР}$ – условие для выпадения осадка по реакции:



а. В первый цилиндр налить 250 мл 10^{-6} М раствора хлорида бария. На лекции прилить равный объем 10^{-6} М раствора серной кислоты и перемешать. Отсутствие осадка объяснить недостижением ИП значения ПР.



б. В первый цилиндр налить 250 мл 0,1 М раствора хлорида бария. На лекции прилить равный объем 0,1 М раствора серной кислоты и перемешать. Образование осадка объяснить достижением ИП значения ПР.

Влияние одноименного иона на растворимость осадка

В цилиндр налить 250 мл 10^{-4} М раствора хлорида бария. На лекции прилить равный объем 10^{-4} М раствора серной кислоты и перемешать. Образование осадка сульфата бария не наблюдается. Разделить смесь на три равные части. К одной из них прилить 20 мл 6 %-го раствора хлорида бария, ко второй – 20 мл 6 %-го раствора сульфата аммония, третью – оставить без изменений. В первых двух растворах образуется осадок. В растворе, в который ничего не добавляли, осадок не образуется. Таким образом показываем влияние одноименного иона на растворимость соединения, в нашем случае BaSO_4 : внесенные сульфат-ионы в виде сульфата аммония и ионы бария в виде хлорида бария уменьшают растворимость.

ЛЕКЦИЯ 12. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА

При растворении многих солей в воде происходит обменное взаимодействие растворителя с растворенным веществом, сопровождающееся образованием слабых кислот или оснований. Этот процесс получил название *гидролиз*. Гидролиз солей – процесс обратимый.

Знание особенностей протекания процессов гидролиза солей помогают химику-аналитику в решении многих важных вопросов:

– предварительное заключение о наличии или отсутствии некоторых ионов в растворе. Например, если среда щелочная, то, скорее всего, она обусловлена наличием солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, таких как CH_3COONa ;

– построение кривых титрования для выбора индикатора и некоторые другие.

В дальнейшем будет рассмотрено, каким образом знание механизма процесса гидролиза помогает решать указанные задачи, сейчас же рассмотрим ключевые, актуальные для аналитика моменты.

Различают следующие случаи гидролиза:

1. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону), например CH_3COONa .

При растворении ацетата натрия в воде происходит процесс электролитической диссоциации, в результате которого в растворе образуются гидратированные ацетат-ионы и ионы натрия (рис. 25):

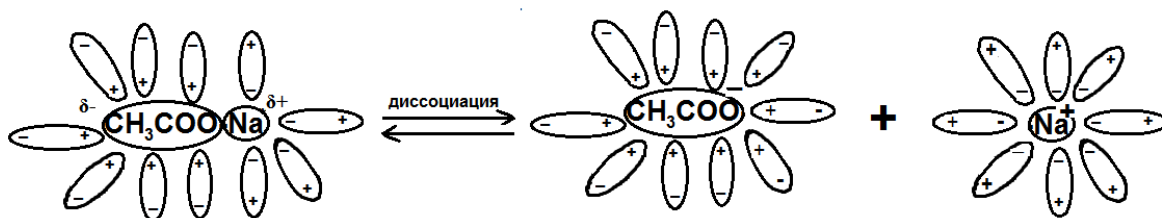
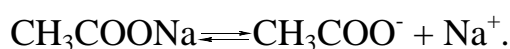


Рис. 25. Схема процесса электролитической диссоциации ацетата натрия

Ацетат-ион CH_3COO^- – анион слабой уксусной кислоты. Анионы слабых кислот обладают хорошо выраженной донорной способностью, обуславливающей образование ковалентных связей с протонами воды. Поэтому ацетат-ион с протоном одной из молекул воды образует молекулу уксусной кислоты, гидроксид-ион остается в растворе, обуславливая щелочную реакцию среды (рис. 26).

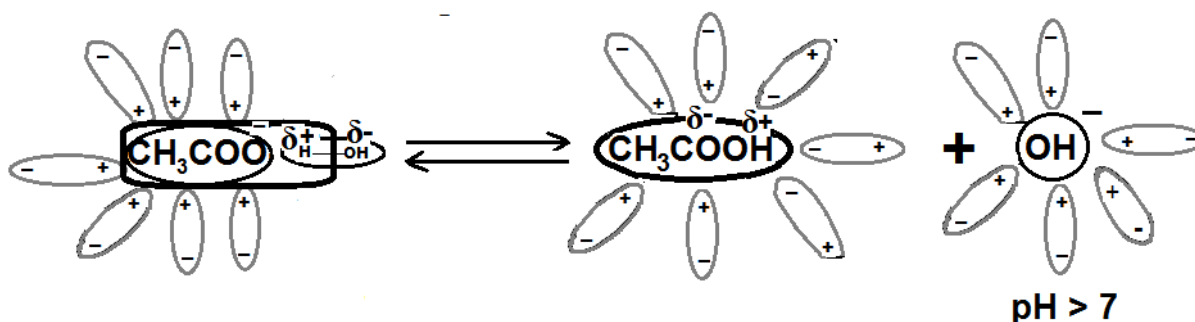
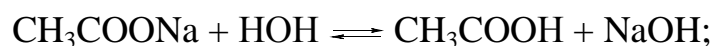


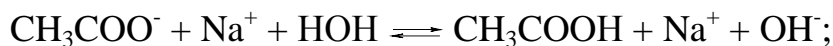
Рис. 26. Схема процесса образования уксусной кислоты и гидроксид-ионов

Записать уравнение реакции гидролиза ацетата натрия можно следующим образом:

– запись в молекулярной форме



– запись в молекулярно-ионной форме



– запись в краткой ионно-молекулярной форме



2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону), например NH_4Cl .

При растворении хлорида аммония в воде происходит процесс электролитической диссоциации, в результате которого в растворе образуются гидратированные ионы аммония и хлорид-ионы. Взаимодействуя с молекулой воды, ион аммония NH_4^+ образует молекулу аммиака, при этом в растворе накапливаются протоны, обуславливающие кислую реакцию среды (рис. 27).

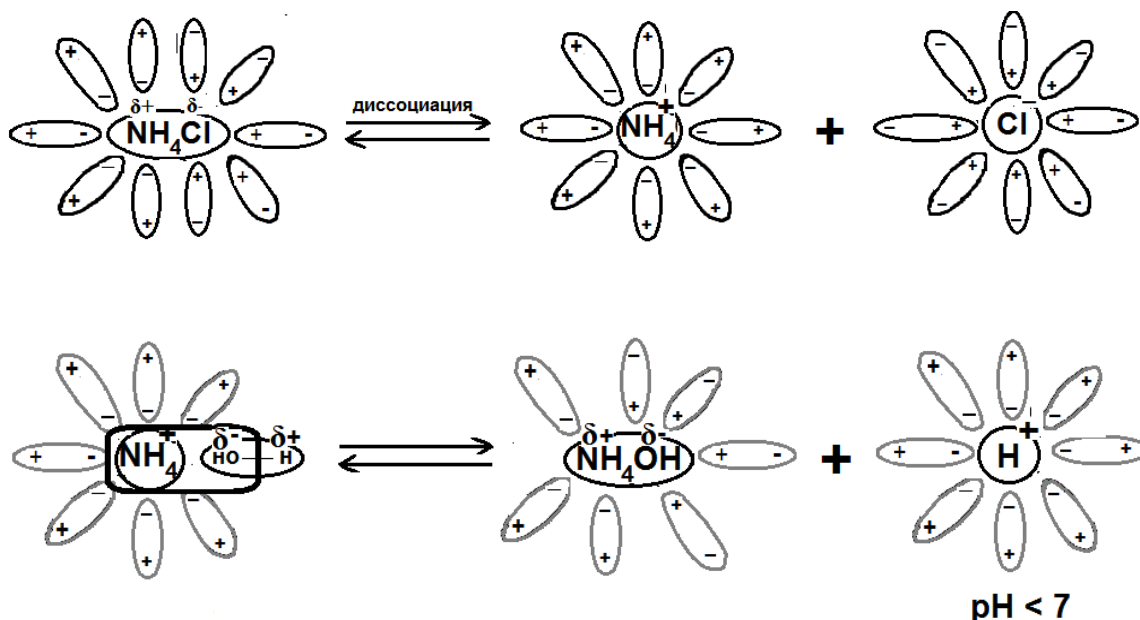
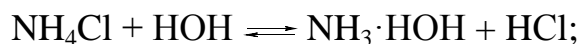


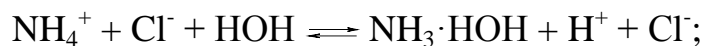
Рис. 27. Схема процесса гидролиза соли по катиону

Уравнение реакции гидролиза хлорида аммония записывается следующим образом:

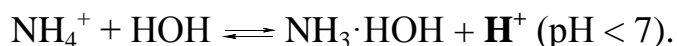
– запись в молекулярной форме



– запись в молекулярно-ионной форме

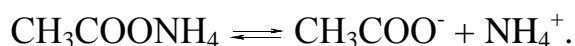


– запись в краткой ионно-молекулярной форме



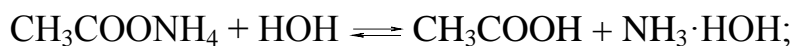
3. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

При растворении ацетата аммония в воде происходит диссоциация соли, в ходе которой в растворе образуются гидратированные ионы аммония и ацетат-ионы:

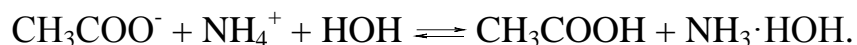


В результате обменной реакции с водой образуются молекулы уксусной кислоты и аммиака. Записать уравнения реакций гидролиза ацетата аммония можно следующим образом:

– запись в молекулярной форме



– запись в молекулярно-ионной форме



В результате гидролиза образуются слабая кислота и основание, поэтому pH будет определяться наиболее сильным компонентом.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, значение pH приближается к 7.

Для количественной характеристики гидролиза используют *константу гидролиза* и *степень гидролиза*.

Константа гидролиза – константа равновесия гидролитической реакции, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции гидролиза, к равновесной концентрации соли в степенях,

равных их стехиометрическим коэффициентам. Например, для процесса $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{HOH} + \text{H}^+$ константа равновесия будет выглядеть следующим образом:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}{[\text{HOH}] \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

Так как вода в разбавленных растворах находится в избытке, то ее концентрация практически не изменяется, поэтому ее величину принимают за постоянную и переносят в левую часть уравнения:

$$K \cdot [\text{HOH}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{гидр.}}$$

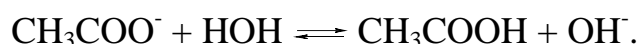
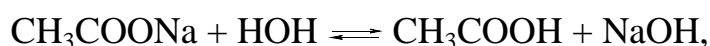
Степень гидролиза – соотношение количества гидролизующейся соли к общему количеству соли в растворе. Обозначается h , может быть представлена в долях или %:

$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}} \text{ или } h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}} \cdot 100\%.$$

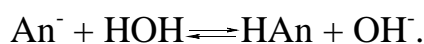
Величина степени гидролиза увеличивается с уменьшением силы образующих соль кислоты или основания.

Вывод формул для нахождения констант и степеней гидролиза для различных случаев гидролизующихся солей

1. Вычисление константы гидролиза и степени гидролиза солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, на примере гидролиза ацетата натрия. Чтобы вывести уравнение константы гидролиза, необходимо, прежде всего, написать ионное уравнение реакции гидролиза:



В общем виде уравнение выглядит:



Применив к обратимому процессу гидролиза закон действующих масс, можно написать уравнение константы химического равновесия:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Ранее уже было оговорено, что концентрация воды принимается за постоянную величину, а ее произведение с константой равновесия – это не что иное, как константа гидролиза – $K_{\text{гидр.}}$:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

В общем виде:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}.$$

Численное значение $K_{\text{гидр.}}$ можно найти из величины ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и константы ионизации образующейся слабой кислоты, в данном случае $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Действительно, из уравнения ионного произведения воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ следует, что $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$. Подставив это выражение в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Отношение $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$ представляет собой величину, обратную константе ионизации уксусной кислоты, то есть $\frac{1}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$.

Подставляя это значение в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Пользуясь выведенным уравнением, находим величину константы гидролиза для взятой нами соли CH_3COONa :

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

Таким образом, константа гидролиза бинарной соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, численно равна ионному произ-

ведению воды, деленному на величину константы ионизации слабой кислоты, получающейся в процессе гидролиза соли.

Для вычисления степени гидролиза примем, что концентрация соли в растворе равна c (моль/л), степень гидролиза – h . Тогда концентрация гидролизованной части соли, равная концентрации ионов, будет ch .

Концентрация негидролизованной части соли будет $c - ch$, или $c(1 - h)$. Подставив принятые обозначения в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{ch \cdot ch}{c - ch} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$
$$\frac{c^2 h^2}{c(1 - h)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}, \quad \frac{ch^2}{1 - h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}.$$

Так как величина h обычно мала по сравнению с единицей, то ею можно пренебречь и принять, что

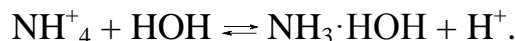
$$ch^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}, \quad h^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{соли}}}, \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{соли}}}}.$$

По этому уравнению найдем величину степени гидролиза 0,1 М раствора ацетата натрия CH_3COONa :

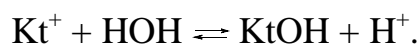
$$h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{0,575 \cdot 10^{-8}} = 0,758 \cdot 10^{-4}, \text{ или } 0,00758 \, \%.$$

Степень гидролиза бинарных солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот, равна корню квадратному из отношения ионного произведения воды к произведению константы ионизации кислоты на концентрацию соли в растворе. Для двух сравниваемых солей указанного типа при постоянной температуре степень гидролиза будет тем больше, чем меньше константа ионизации кислоты, получающейся при гидролизе.

2. Вычисление константы и степени гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, на примере гидролиза хлорида аммония. Ионное уравнение реакции гидролиза:



В общем виде:



Применив к выведенному ионному уравнению закон действующих масс, напишем уравнение константы химического равновесия:

$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Умножив левую и правую части уравнения на $[\text{H}_2\text{O}]$ и заменив произведение двух постоянных величин одной, получим уравнение константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

В общем виде:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]}.$$

Из ионного произведения воды находим, что $[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$. Подставив выражения для $[\text{H}^+]$ в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}.$$

Зная, что

$$\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}.$$

Находим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}}$$

Для хлорида аммония NH_4Cl константа гидролиза будет равна:

$$K_{\text{гидр.}, \text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,74 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, константа гидролиза бинарной соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, численно равна ионному произведению воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$, деленному на величину константы ионизации слабого основания, получающегося в процессе гидролиза соли.

Для вычисления степени гидролиза хлорида аммония примем, что концентрация соли в растворе равна c (моль/л), степень гидролиза – h , тогда концентрация гидролизованной части соли, равная концентрации продуктов гидролиза, будет равна ch , а концентрация негидролизованной части соли равна $c - ch$, или $c(1 - h)$. Подставив принятые обозначения в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{ch \cdot ch}{c - ch} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}}}, \text{ или } \frac{c^2 h^2}{c(1 - h)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}}}.$$

Или, пренебрегая величиной h , находим, что

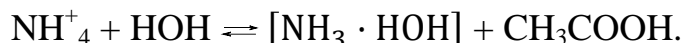
$$ch^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{[\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}]}} \text{, откуда}$$
$$h^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{[\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}]} \cdot c_{\text{соли}}}, \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{[\text{NH}_3 \cdot \text{НОН}]} \cdot c_{\text{соли}}}}.$$

Подставив числовые значения в уравнение степени гидролиза находим, что h 0,1 M раствора NH_4Cl равна:

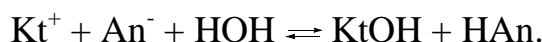
$$h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-6}} = 2,40 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,24 \text{ \%}.$$

Степень гидролиза бинарных солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, равна корню квадратному из отношения ионного произведения воды к произведению константы диссоциации основания на концентрацию соли.

3. Вычисление константы и степени гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, на примере ацетата аммония. Напишем ионное уравнение реакции гидролиза ацетата аммония:



В общем виде:



Напишем уравнение константы химического равновесия и преобразуем его в уравнение константы гидролиза:

$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Умножив левую и правую части уравнения на концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ и заменив произведение двух постоянных величин $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ одной величиной $K_{\text{гидр.}}$, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

В общем виде:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{HAn}]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}.$$

Из уравнений констант ионизации $[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]$ и CH_3COOH находим концентрации получающихся продуктов гидролиза:

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]},$$

откуда

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}}}.$$

А концентрация уксусной кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Подставим найденные выражения для $[\text{NH}_3 \cdot \text{HON}]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ в уравнение константы гидролиза и получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}},$$

или

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}.$$

Константа гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, численно равна ионному произведению воды, деленному на произведение констант ионизации основания и кислоты, получающихся при гидролизе соли.

Найдем величину константы гидролиза, подставив в полученную формулу числовые данные:

$$K_{\text{гидр., CH}_3\text{COONH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{3,06 \cdot 10^{-10}} = 3,27 \cdot 10^{-5}.$$

Для вычисления степени гидролиза примем общую концентрацию соли в растворе равной c (моль/л), степень гидролиза – равной h , тогда концентрация гидролизованной части, равная концентрации продуктов гидролиза, будет равна ch , а концентрация негидролизованной части соли будет равна $c - ch$, или $c(1 - h)$. Подставив принятые обозначения в уравнения константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{ch \cdot ch}{c(1 - h) \cdot c(1 - h)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}},$$

или

$$\frac{h^2}{(1 - h)^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}},$$

отсюда

$$\frac{h}{(1 - h)} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}.$$

Гидролиз солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, идет в значительной степени, поэтому величиной h в знаменателе пренебрегать нельзя.

В уравнение константы гидролиза не входит концентрация соли, поэтому степень гидролиза этого типа солей не зависит от концентрации.

Вычислим степень гидролиза ацетата аммония:

$$\begin{aligned}\frac{h}{1-h} &= \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{\frac{10 \cdot 10^{-15}}{3,06 \cdot 10^{-10}}} = \\ &= \sqrt{3,27 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{32,7 \cdot 10^{-6}} = 5,72 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$h = 5,72 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - h) = 5,72 \cdot 10^{-3} - 5,72 \cdot 10^{-3}h.$$

Перенесем $5,72 \cdot 10^{-3}h$ в левую часть уравнения и получим:

$$\begin{aligned}h + 5,72 \cdot 10^{-3}h &= 5,72 \cdot 10^{-3}, \\ h &= \frac{0,00572}{1,00572} = 0,00568, \text{ или } 0,57 \, \%. \end{aligned}$$

Если вместо ацетата аммония взять цианид аммония NH_4CN , т. е. соль еще более слабой кислоты, то степень гидролиза ее будет равна:

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}} = \sqrt{\frac{10 \cdot 10^{-15}}{10,912 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{0,917} = 0,96.$$

Перенеся неизвестное число в левую часть уравнения, получим:

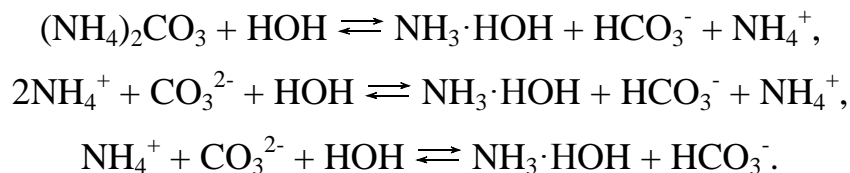
$$h + 0,96h = 0,96,$$

отсюда

$$h = \frac{0,96}{1,96} = 0,49 \text{ или } 49\%.$$

4. Вычисление константы и степени гидролиза солей слабых однокислотных оснований и слабых многоосновных кислот. Расчет степени гидролиза производят исходя из уравнения гидролиза по первой сту-

пени, так как гидролиз солей многоосновных кислот протекает в основном по первой ступени, например:



Величину h находят по формуле:

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}.$$

При этом константа ионизации слабой кислоты берется по второй ступени, так как в результате гидролиза получаются анионы HCO_3^- , образующиеся из CO_3^{2-} и H^+ -ионов воды. Следовательно, данному процессу будет отвечать равновесие:

$$K_{2, \text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,98 \cdot 10^{-11}.$$

Вычислим степень гидролиза карбоната аммония:

$$\begin{aligned}\frac{h}{1-h} &= \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 4,98 \cdot 10^{-15}}} = \sqrt{\frac{10 \cdot 10^{-15}}{8,76 \cdot 10^{-16}}} = \\ &= \sqrt{\frac{100 \cdot 10^{-16}}{8,76 \cdot 10^{-16}}} = \sqrt{11,416} = 3,38.\end{aligned}$$

Отсюда

$$h = 3,378 \cdot (1-h) = 3,378 - 3,378h,$$

$$h = \frac{3,378}{4,378} = 0,77 \text{ или } 77 \%.$$

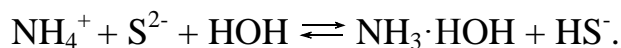
Для сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ находим:



или



Ионное уравнение реакции гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ по первой ступени:



Следовательно, и здесь для вычисления степени гидролиза необходимо пользоваться константой ионизации H_2S по второй ступени, т. е.

$$K_{2, \text{H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{1-h} &= \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}} = \\ &= \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,249 \cdot 10^{-18}}} = \sqrt{\frac{10000}{2,249}} = \sqrt{4464} = 66,8. \end{aligned}$$

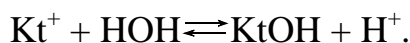
Откуда

$$h = 66,81 \cdot (1-h) = 66,8 - 66,8h$$

$$h = \frac{66,8}{67,8} = 0,985, \text{ или } 98,5 \, \%.$$

Вычисление рН и рОН в растворах гидролизующихся солей

1. Вычисление рН и рОН солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты. Гидролиз солей этого типа идет по катиону и выражается схемой:



Из ионного уравнения реакции гидролиза видно, что $[\text{KtOH}] = [\text{H}^+]$, и что произведение $[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2$. Зная, что степень гидролиза солей такого состава относительно небольшая ($h \approx 0,01$), без большой погрешности можно принять, что концентрация негидролизированных катионов равна общей молярной концентрации соли, т. е. $[\text{Kt}^+] = C_{\text{соли}}$. Сделав постановку названных выражений в уравнение константы гидролиза, получаем:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_{\text{соли}}},$$

а так как

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{КтОН}}}, \text{ то } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{КтОН}}}}.$$

Чтобы от концентрации $[\text{H}^+]$ перейти к pH, необходимо прологарифмировать полученное уравнение и переменить знаки логарифмов на обратные. Сделав это, получим:

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{H}_2\text{O}} + \lg C_{\text{соли}} - \lg K_{\text{КтОН}}),$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Так, pH 1 M раствора хлорида аммония NH_4Cl равен:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg 1,76 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 1$$

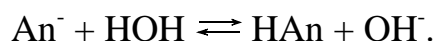
$$\text{pH} = 7 - 2,38 = 4,62.$$

Найдем pOH данного раствора:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 4,62 = 9,38.$$

Таким образом, раствор хлорида аммония NH_4Cl имеет слабокислую реакцию.

2. Вычисление pOH и pH солей, образованных катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Гидролиз солей этого типа идет по аниону:



Из ионного уравнения видно, что концентрация кислоты $[\text{HAn}] = [\text{OH}^-]$, в таком случае произведение $[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]^2$. Далее, принимая $[\text{An}^-] = C_{\text{соли}}$ и производя подстановку названных выражений в уравнение константы гидролиза, получаем:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}},$$

отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_{\text{соли}}},$$

а так как

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}, \text{ то } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{HAn}}}}.$$

Прологарифмировав полученное уравнение и сменив знаки логарифмов на обратные, получим:

$$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Так, pOH 0,1 M раствора ацетата натрия CH_3COONa равен:

$$\text{pOH} = 7 - 2,37 + 0,5 = 5,13.$$

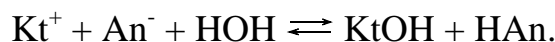
Находим pH раствора: $\text{pH} = 14 - 5,13 = 8,87$, pH вычисляют обычно непосредственно по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HAn}}}{C_{\text{соли}}}},$$

или

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

3. Вычисление pH и pOH растворов солей, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Гидролиз солей идет по катиону и аниону. В результате гидролиза получают эквивалентные количества слабого основания и слабой кислоты, что хорошо видно из ионного уравнения реакции гидролиза:



Ранее уже было выведено уравнение константы гидролиза для солей данного типа:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{KtOH}]}{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{KtOH}} \cdot K_{\text{HAn}}},$$

в котором $[\text{KtOH}] = [\text{HAn}]$ и произведение $[\text{KtOH}] \cdot [\text{HAn}] = [\text{HAn}]^2$, а $[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = C_{\text{соли}}$ и произведение $[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-] = C_{\text{соли}}^2$. Сделав подстановку названных выражений в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{HAn}]^2}{C_{\text{соли}}^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{KtOH}} \cdot K_{\text{HAn}}}.$$

Учитывая, что

$$[\text{HAn}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл.}}},$$

можно написать:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot C_{\text{соли}}^2}{C_{\text{соли}}^2 \cdot K_{\text{кисл.}}^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}, \text{ откуда}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}} \text{ и } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}}.$$

Прологарифмировав и переменив знаки логарифмов на обратные, получим:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}}.$$

Вычислить pH раствора цианида аммония NH_4CN , если $K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$, а $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{HON}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg 6,2 \cdot 10^{-10} + \frac{1}{2} \lg 1,76 \cdot 10^{-5}, \text{ отсюда}$$

$$\text{pH} = 7 + 4,60 - 2,37 = 9,23.$$

4. Вычисление pH растворов солей, образованных анионами многоосновных кислот. В растворах солей типа Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_2S , Na_3PO_4 и др., гидролизующихся с образованием кислых солей, pH растворов вычисляют по формуле:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Вычисление pH в растворах гидросолей типа NaHCO_3 , NaHS , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 и др. производится по формуле:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{1, \text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg K_{2, \text{кисл.}},$$

или

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \lg \text{p}K_2,$$

где $K_{1, \text{кисл.}}$ и $K_{2, \text{кисл.}}$ – первая и вторая константы ионизации двухосновных кислот, а для Na_2HPO_4

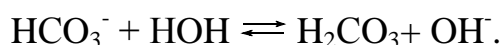
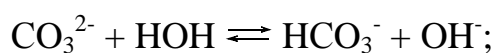
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_2 + \frac{1}{2} \text{p}K_3.$$

При вычислении pH в этом случае приходится учитывать процессы ионизации HPO_4^{2-} и соединение их с H^+ -ионами с образованием H_2PO_4^- , эти процессы характеризуются константами:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \text{ и } K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Пример. Вычислите pH в 0,1 M растворе карбоната натрия, константу гидролиза и степень гидролиза соли по первой ступени.

Решение. Карбонат натрия – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз идет по двум ступеням:



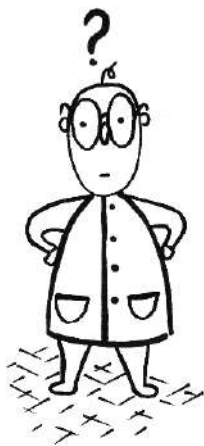
Для нахождения величин константы гидролиза, степени гидролиза и pH раствора гидролизующейся соли используем для кислоты K_2 диссоциации, так как гидролиз по первой ступени связан с диссоциацией гидрокарбонат-ионов, образующихся в ходе гидролиза по первой ступени. Таким образом:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,61 \cdot 10^{-11}} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,61 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-3}} = 0,042, \text{ или } 4,2 \, \%.$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \lg 5,61 \cdot 10^{-11} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = \\ &= 7 + 5,125 - 0,5 = 11,63. \end{aligned}$$

Самостоятельная работа по теме:
«Применение закона действующих масс
к процессам гидролиза»

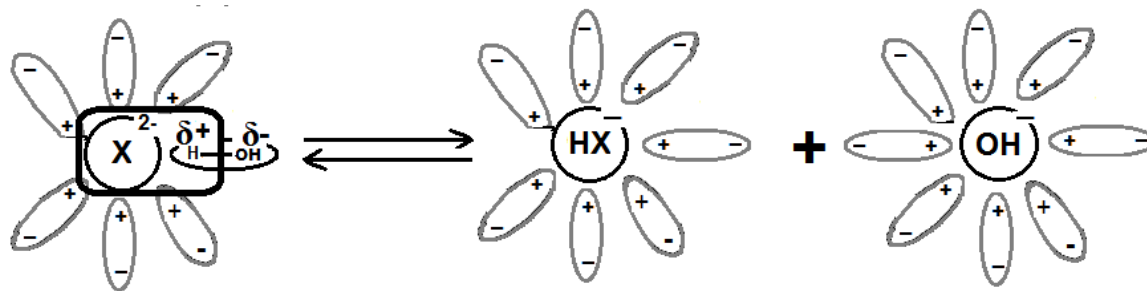


1. Дайте определение понятию «гидролиз».
2. Приведите по одному примеру каждого случая гидролиза.
3. Какие величины характеризуют гидролизующиеся соли?
4. Отметьте формулы веществ, которые являются лишними в перечне: FeCl_3 , CH_3COOK , KCl , NH_4Cl , CuSO_4 . Ответ обоснуйте.

5. Перед Вами представлена цепочка из формул веществ. Проанализируйте, какая последовательность заложена в ее основу и определите недостающий элемент:



6. Зарисуйте схему в тетрадь и предположите, какие соли могут таким образом гидролизаться. Ответ подтвердите уравнениями реакций.



Ответ обоснуйте. Дополните рисунок схемами электролитической диссоциации соли и второй ступени ее гидролиза.

7. Выявите закономерность, заложенную в основу построения логических квадратов, запишите формулы веществ вместо знаков вопроса.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?	Na_2S
K_2CO_3	H_2O	H_2CO_3
?	H_3SbO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$

BiCl_3	K_2SO_3	?
K_3PO_4	H_2O	K_2HPO_4
CuOHCl	KHSO_4	?

8. Составьте ионные уравнения реакций солей с водой: AlCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2CO_3 .

9. Какая концентрация (моль/л) хлорида аммония должна быть в растворе, чтобы pH этого раствора было равно 6?

(Ответ: $1,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

10. Определите степень гидролиза и pH 0,005 н. раствора циановодородной кислоты, $K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$. (Ответ: $h = 0,063$; pH = 10,5).

11. Определите pH и степень гидролиза NaCN в его 10^{-5} M растворе. (Ответ: pH = 9,15, $h = 73$ %).

12.* Перед студентом стоит три неподписанные склянки с белыми кристаллическими веществами. Известно, что в каждой из склянок индивидуальные безводные соли – карбонат натрия, сульфит натрия и сульфид натрия. Для того, чтобы идентифицировать вещества, студент взял навеску каждого по 1 г и растворил в трех различных колбах, получив три раствора по 100 мл. Замерив pH, он выявил, что значение pH 1-го раствора равно 10,06, второго – 11,62, третьего – 14,00. Какое вещество было в каждой

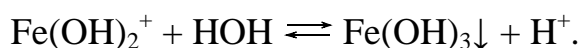
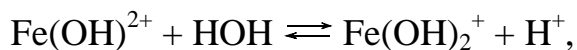
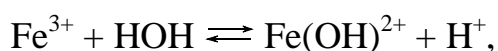
из склянок? Ответ подтвердите соответствующими расчетами. (1 – Na_2SO_3 , 2 – Na_2CO_3 , 3 – Na_2S).

Демонстрационный эксперимент по теме:
«Применение закона действующих масс
к процессам гидролиза»

Демонстрация влияния температуры
на гидролиз хлорида железа(III)



Нагревание раствора хлорида железа(III) способствует более полному и быстрому протеканию гидролиза, по сравнению с раствором без нагревания, о чем свидетельствует появление аморфного красно-бурого осадка гидроксида железа(III):



Приготовить 100 мл 1 %-го раствора хлорида железа(III). Раствор разлить в две демонстрационные пробирки, в каждую добавить по капле 1 н. раствора соляной кислоты. Одну пробирку оставить для сравнения на демонстрационном столе, вторую – нагреть. В нагреваемой пробирке появляется аморфный красно-бурый осадок гидроксида железа(III).

ЛЕКЦИЯ 13. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Понятие и история открытия комплексных соединений

Вследствие большого разнообразия комплексных соединений с большим спектром состава и свойств до сих пор не существует общепри-

нятого определения понятия «комплексное соединение». Чаще всего используют определение: *комплексное соединение* – сложное соединение, способное к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованное из других более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию. Иногда комплексными соединениями называют сложные химические соединения, все или часть связей, в которых образованы по донорно-акцепторному механизму. В состав комплексных соединений входит частица (атом или ион) – *комплексообразователь*, с которой по донорно-акцепторному механизму связаны *лиганды*. Комплексообразователь и лиганды должны самостоятельно существовать в той среде, где происходит реакция комплексообразования.

Первое описание комплексного соединения – им является $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – относится к концу XVIII в. Существует несколько теорий строения комплексных соединений, автором теории, имеющей большее количество сторонников, является швейцарский химик Альфред Вернер (1893). По координационной теории А. Вернера в неорганических комплексных соединениях центральное место занимают комплексообразующие атомы, связанные с определенным количеством (координационное число) лигандов. Комплексные соединения состоят из внутренней (собственно комплексной части) и внешней сфер (рис. 28).



Рис. 28. Строение комплексного соединения

Большое значение в химии комплексных соединений имеет *дентатность* – число донорных центров (неподеленных электронных пар или π -связей) лиганда, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы. Лиганды бывают монодентатными – Cl^- , NH_3 ; бидентатными – этилендиамин и т. д.). Координационным числом называется число донорных центров лиганда, с которыми взаимодействует данный центральный атом (ион). Для монодентатных лигандов координационное число равно количеству лигандов. В случае полидентатных лигандов координационное число равно произведению дентатности на число лигандов. Максимально возможное координационное число зависит от природы иона комплексообразователя и не зависит от лиганда.

Номенклатура комплексных соединений

1. В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть – анион, затем положительно заряженную часть – катион.

2. Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют лиганды-анионы, прибавляя к корню их названия окончание «о». Например: Cl^- – «хлоро», CN^- – «циано», CNS^- – «тиоцианато», NO_3^- – «нитрато», SO_3^{2-} – «сульфито», OH^- – «гидроксо» и т. д. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака – «аммин», для воды – «аква», для оксида углерода (II) – «карбонил».

3. Число монодентатных лигандов указывают греческими числительными: 1 – «моно» (часто не приводится), 2 – «ди», 3 – «три», 4 – «тетра», 5 – «пента», 6 – «гекса». Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют «бис-», «трис-», «тетракис-» и т. д.

4. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание «-ат», после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

5. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

6. В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Приведем примеры:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(III) калия;

$(NH_4)_2[PtCl_4(OH)_2]$ – дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония;

$[Cr(H_2O)_3F_3]$ – трифторотриаквахром;

$[Co(NH_3)_3Cl(NO_2)_2]$ – динитритохлоротриамминкобальт;

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины(IV);

$[Li(H_2O)_4]NO_3$ – нитрат тетрааквалития;

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра;

$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ – хлорид карбонатотетраамминкобальта(III).

Классификация комплексных соединений

Существует несколько самых распространенных классификаций комплексных соединений, в основу которых положены различные принципы.

По заряду комплексного иона все комплексные соединения подразделяют на *катионные, анионные и нейтральные*.

Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.), например:

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ – хлорид тетраамминцинка;

$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

Анионные комплексы: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы, например:

$K_2[BeF_4]$ – тетрафторобериллат калия;

$Li[AlH_4]$ – тетрагидридоалюминат лития;

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(III) калия.

Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексобразователя отрицательных ионов и молекул, например:

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель;

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиамминплатина(II).

По числу мест, занимаемых лигандами в координационной сфере. Согласно этому классификационному признаку комплексные соединения подразделяются на соединения с монодентатными, бидентатными и полидентатными лигандами.

Комплексные соединения с монодентатными лигандами. Такие лиганды бывают нейтральными (молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др.) и заряженными (ионы CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , NCS^- и др.).

Комплексные соединения с бидентатными лигандами. Примерами служат лиганды: ион аминокислотной кислоты $H_2N-CH_2-COO^-$, оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-} , сульфат-ион SO_4^{2-} , тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$.

Комплексные соединения с полидентатными лигандами. Например, комплексоны – органические лиганды, содержащие в своем составе несколько групп $-C\equiv N$ или $-COOH$ (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУ). Циклические комплексы, образуемые некоторыми полидентатными лигандами, относят к хелатным (гемоглобин и др.).

По природе лиганда комплексные соединения могут быть *аммиакатными, аквакомплексами, ацидокомплексами* и т. д.

Аммиакаты – соединения, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ и др.

Аквакомплексы – соединения, в которых лигандом выступает вода: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ и др.

Ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. К ним относятся комплексные соли: $K_2[PtCl_4]$, комплексные кислоты: $H_2[CoCl_4]$, $H_2[SiF_6]$.

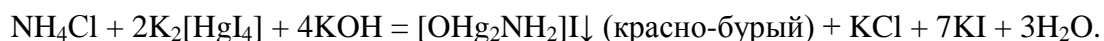
Гидрохсокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.

Применение комплексных соединений в аналитической химии

Можно выделить несколько основных направлений применения комплексных соединений и процессов комплексообразования в аналитической химии. Первое, основное направление использования комплексных соединений – *открытие* ионов. Перечислить все частные реакции с участием комплексообразования трудно, так как примеров бесчисленное множество, и с каждым днем реагентов-комплексообразователей становится еще больше. Однако можно привести примеры реакций, имеющих большое производственное значение: открытие ионов никеля с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева):



В агрохимии с давних пор и по сей день применяют реакцию с реактивом Несслера ($K_2[HgI_4] + KOH$):



Определить качественно или количественно интересующий нас компонент – это основная цель анализа, и реакция определения считается, несомненно, ключевой. Однако доля анализов, реализующихся в идеальных для реакций определения условиях в общем объеме проводимых аналитиками исследований, крайне мала. В реальности многим аналитикам приходится буквально бороться за получение правильных результатов с мешающими ионами, в том числе и с реакцией среды. На помощь аналитику и здесь приходят процессы комплексообразования. Поэтому не менее

важными, чем определение становятся такие функции как *разделение* и *маскирование* мешающего влияния ионов.

Разделение – функция, без которой иногда невозможно было бы достоверно открыть некоторые ионы из-за присутствия мешающих ионов. Процесс комплексообразования позволяет отделить одну группу от другой, например, четвертая аналитическая группа катионов отличается от I–VI аналитических групп катионов способностью образовывать растворимые соединения в избытке щелочи, в то время, как, например, катионы II аналитической группы в избытке гидроксида натрия не переходят в раствор. Действием избытка щелочи таким образом можно разделить катионы II и IV аналитических групп.

Очень схожая с функцией разделения функция *маскирования*. Она также направлена на ликвидацию мешающего влияния какого-либо компонента, однако, маскирующее действие заключается не в выведении из реакционной среды мешающего иона, а скрывание его «мешания» непосредственно в месте открытия интересующего нас иона. Например, ион Fe^{3+} мешает обнаружению иона Co^{2+} в реакции с NCS^- . Ионы Fe^{3+} не обязательно осаждают в виде гидроксида железа(III), можно связать железо в прочный комплекс FeHPO_4^+ действием ортофосфорной кислоты или в комплексный ион FeF^{2+} , действуя фторидом аммония. Концентрация Fe^{3+} настолько понижается, что он не мешает обнаружению других ионов.

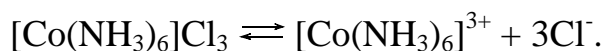
Кроме мешающего влияния аналитики часто сталкиваются с проблемой, когда концентрация определяемого компонента меньше, чем чувствительность аналитической реакции. Поэтому в аналитических лабораториях применяют такую операцию как *концентрирование*. Например, ионы Cd^{2+} , Cu^{2+} и т. д. можно сконцентрировать дитизоном. Для этого к большому объему раствора, содержащего искомые ионы, добавляют небольшую порцию дитизона в четыреххлористом углероде и интенсивно встряхивают. Ионы металлов, связываясь дитизоном, переходят в меньший объем экстрагента.

Далее при необходимости металлы рекстрагируют обратно в водный раствор, но меньшего объема, чем изначальный раствор. Таким образом, концентрация ионов металлов становится выше, а проведенная операция позволяет сконцентрировать ионы металлов до уровня чувствительности методики их определения.

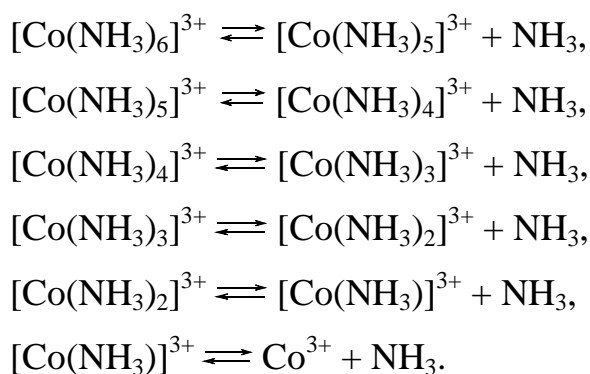
Все вышеперечисленные направления использования определяются спецификой физико-химических особенностей каждого комплексного соединения. Эту специфику в большей степени описывают характеристики процессов равновесия в растворах комплексных соединений.

Диссоциация и разрушение комплексных соединений

Как уже описывалось выше, комплексное соединение обычно состоит из внутренней и внешней сфер. Внутренняя сфера связана с внешней посредством ионной связи, поэтому и в растворе соединение, содержащее комплексный ион, диссоциирует как сильный электролит, например:



Между ионом-комплексобразователем и лигандами образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму, поэтому диссоциация иона идет ступенчато как слабого электролита:

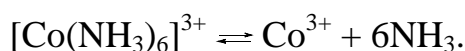


Согласно закону действующих масс для слабых электролитов для каждой ступени диссоциации комплексного соединения характерна своя константа диссоциации. Однако принято использовать константы, характеризующие процесс диссоциации комплексного иона в целом (произведе-

ние констант отдельных стадий). Согласно ЗДМ для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ она будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{д.}} = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}.$$

Процесс диссоциации будет выглядеть в таком случае следующим образом:



Константу диссоциации комплексного соединения называют *константой нестойкости* – $K_{\text{н.}}$, а обратную ей константу образования комплексного соединения – константой устойчивости, $K_{\text{уст.}} = 1/K_{\text{н.}}$.

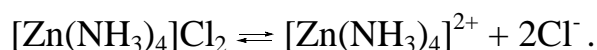
Величина констант позволяет судить об устойчивости комплексов, сравнивать устойчивость комплексов сходных по строению и рассчитать возможность образования или разрушения комплекса при различных условиях.

Например, даны для сравнения два комплексных иона – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{н.}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$) и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_{\text{н.}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$).

Величина константы нестойкости $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ значительно меньше таковой комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, что указывает на то, что комплекс серебра с цианид-ионами диссоциирует в водном растворе в меньшей степени, и его устойчивость выше. Однако сравнивать таким образом можно лишь в тех случаях, когда вещества аналогичны по строению. В случаях, когда стехиометрия комплексных ионов различается, следует сравнивать не величины констант, а концентрации ионов, образующихся при диссоциации комплексных ионов.

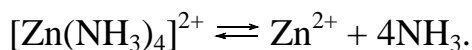
Пример 1. Определите концентрации продуктов диссоциации комплексного соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в его 1 М растворе.

Решение. Для $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ характерна на первой стадии диссоциации на ионы внешней сферы и комплексный ион:



Так как связь между ионами внешней сферы и комплексным ионом практически ионная, то и диссоциация соединения происходит на этой стадии как сильного электролита практически нацело. Поэтому из 1 моль/л $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ образуется 1 моль/л $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и 2 моль/л Cl^- .

Далее идет распад комплексного иона по схеме:



Так как диссоциация комплексного иона идет по типу слабого электролита, то для данной стадии можно записать выражение константы диссоциации:

$$K_{\text{н.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Если обозначить $[\text{Zn}^{2+}] = x$, то $[\text{NH}_3] = 4x$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = C_{\text{общ.}} - x$. Подставляем обозначения в формулу для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н.}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x} = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Так как диссоциация комплексного иона незначительная, то значением x в знаменателе можно пренебречь, тогда выражение примет вид:

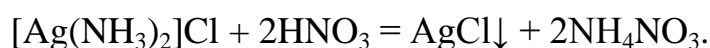
$$K_{\text{н.}} = x \cdot (4x)^4 = 2,6 \cdot 10^{-9} = 256 x^5, \text{ откуда } x = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{256}} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Соответственно, при $x = 4 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $[\text{NH}_3] = 4 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 16 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

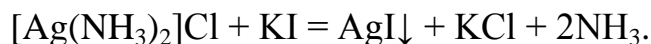
Разрушению комплексных ионов способствует:

1) ион-комплексобразователь связывается в малорастворимое соединение;

а. При действии азотной кислоты на хлорид диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ происходит разрушение комплекса – ион-комплексобразователь Ag^+ связывается в малорастворимый AgCl :



б. При действии иодида калия на хлориддиамминсеребра (I) ион-комплексобразователь Ag^+ связывается в малорастворимый AgI :



Возможность такого процесса можно рассчитать, используя знания о константе нестойкости комплексного соединения.

Пример. К 0,1 M раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ прилили равный объем 0,1 M раствора KI. Произойдет ли разрушение комплексного иона?

Решение. Разрушение комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ произойдет в том случае, если выпадет осадок AgI . Для выпадения осадка необходимо соблюдение условия, когда $\text{ИП}_{\text{AgI}} \geq \text{ПР}_{\text{AgI}}$.

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}, \quad \text{ИП}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-].$$

$[\text{I}^-] = [\text{KI}] = 0,1$ моль/л, так как KI – сильный электролит и диссоциирует нацело. Однако следует помнить, что при сливании равных объемов раствор разбавляется в два раза, и концентрация $[\text{I}^-]$ становится равной 0,05 моль/л.

$[\text{Ag}^+]$ определяется устойчивостью комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $K_{\text{н.}} = 6,7 \cdot 10^{-8}$:

$$K_{\text{н.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,7 \cdot 10^{-8}.$$

$[\text{Ag}^+] = x$, то $[\text{NH}_3] = 2x$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = C_{\text{общ.}} - x$. Так как сливаем равные объемы растворов солей, то $C_{\text{общ.}}$ становится в два раза меньше, то есть 0,05 моль/л. Подставляем обозначения в формулу для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н.}} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,05 - x} = 6,7 \cdot 10^{-8}.$$

Так как диссоциация комплексного иона незначительная, то значением x в знаменателе можно пренебречь, тогда выражение примет вид:

$$K_{\text{н.}} = x \cdot (2x)^2 = 3,35 \cdot 10^{-9} = 4x^3, \text{ откуда } x = \sqrt[3]{\frac{3,35 \cdot 10^{-9}}{4}} = 9,43 \cdot 10^{-4}.$$

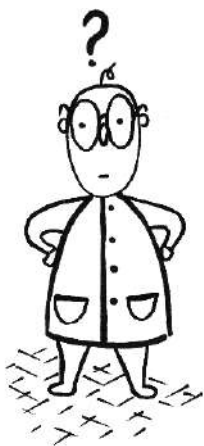
Таким образом, $[\text{Ag}^+] = 9,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$$\text{ИП}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 9,43 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 4,71 \cdot 10^{-5}.$$

$4,71 \cdot 10^{-5} > 1,5 \cdot 10^{-16}$, следовательно, осадок выпадет, а комплексный ион разрушится.

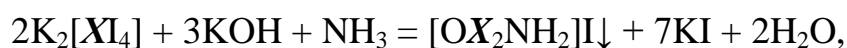
- 2) ион-комплексобразователь образует более прочный комплекс с другими лигандами;
- 3) разбавление раствора комплексного соединения;
- 4) нагревание.

Самостоятельная работа по теме: «Применение закона действующих масс к процессам комплексообразования»

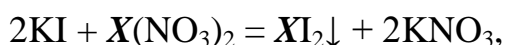


1. Дайте определение понятию «комплексное соединение».
2. Приведите 2–3 примера комплексных соединений.
3. Каким образом классифицируют комплексные соединения? Приведите примеры.
4. Какие показатели характеризуют устойчивость комплексных ионов?
5. Перед Вами представлена цепочка превращений. Проанализируйте, какая последовательность заложена в ее основу и определите отсутствующий элемент:

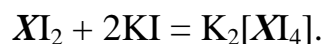
$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow ? \rightarrow [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}.$$
6. Расшифруйте уравнение реакции, назовите элемент, обозначенный как **X**, назовите комплексные соединения, используя систематическую номенклатуру:



красно-бурый осадок



красно-оранжевый
осадок



Поясните значение указанных реакций в аналитической химии.

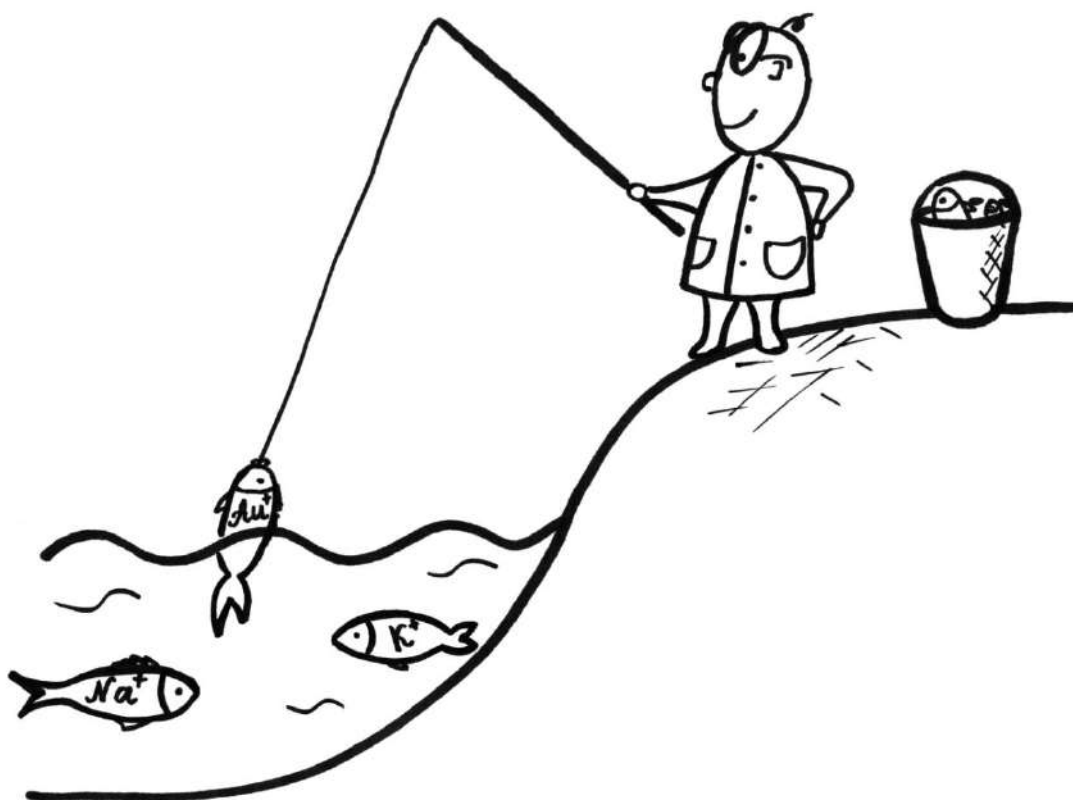
7. Назовите комплексные соединения, формулы которых $K[Ag(NO_2)_2]$, $K_2[Cd(CN)_4]$, $[Ni(NH_3)_6]SO_4$. Найдите ион-комплексобразователь, ионы внешней сферы, координационное число, заряды ионов-комплексобразователей.

8. Определите концентрации продуктов диссоциации комплексных ионов, если концентрация комплексных солей в растворе 0,1 моль/л:
 а) $K[Ag(CN)_2]$; б) $K_2[HgCl_4]$; в) $K_4[Fe(CN)_6]$. (Ответ: а) $[K^+] = 0,1$ моль/л, $[Ag^+] = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $[CN^-] = 5,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л; б) $[K^+] = 0,2$ моль/л, $[Hg^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Cl^-] = 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в) $[K^+] = 0,4$ моль/л, $[Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[CN^-] = 6,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

9. Произойдет ли разрушение комплекса, если к 0,5 л 0,01 М раствора $K[Ag(CN)_2]$ прилить равный объем 0,01 н. раствора $(NH_4)_2S$? (Ответ: произойдет).

10. Найдите степень диссоциации комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ в 1 М растворе соли $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. (Ответ: 0,4 %).

РАЗДЕЛ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



ЛЕКЦИЯ 14. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Необходимым условием проведения химического анализа является наличие у определяемого компонента (*аналита*) *аналитических признаков*.

Аналитические признаки – свойства аналита или продуктов его превращения, которые позволяют судить о его наличии. В качественном химическом анализе аналитические признаки обнаруживаются в результате *аналитических реакций*.

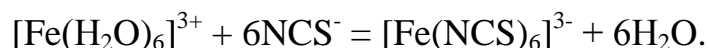
Аналитическая реакция – химическое превращение аналита при действии *аналитического реагента (реактива)* с образованием продуктов, свидетельствующих о наличии определяемого компонента.

Аналитический эффект – физическое явление, возникающее в результате аналитической реакции. Эффект, сигнализирующий о наличии аналита, называется *аналитическим сигналом*.

Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям

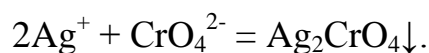
1. Реакция должна сопровождаться внешним эффектом.

В области химического анализа нашли применение реакции, идущие с образованием окрашенных соединений. Таких реакций бесчисленное множество. Например, если в растворе присутствуют ионы трехвалентного железа Fe^{3+} (в форме аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), то при введении тиоцианат-ионов (роданид-ионов) NCS^- раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования комплекса:



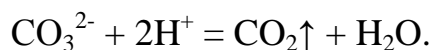
В данной аналитической реакции ионы железа – аналит, а аналитическим сигналом является появление красной окраски раствора, указывающей на наличие ионов железа. Реакция используется как для качественного, так и для количественного определения ионов железа Fe^{3+} .

Также нашли применение реакции, идущие с образованием или растворением осадка. Например, ионы серебра дают осадок с хромат-ионами:



Это аналитическая реакция, где ионы серебра – аналит, аналитический эффект – выпадение осадка, аналитический сигнал – кирпично-красный цвет осадка.

Широко применяются также реакции, идущие с образованием газа. Так, карбонат-ионы определяют по выделению углекислого газа:



В данной реакции карбонат-ионы являются аналитом, а аналитическим сигналом – выделение газа, при пропускании которого через раствор гидроксида кальция выпадает белый осадок карбоната кальция.

Интересными и очень перспективными являются реакции, в ходе которых образуются кристаллы характерной формы. Результат реакции наблюдают под микроскопом – *микрокристаллоскопические реакции*. Микрокристаллоскопический анализ впервые ввел в аналитическую практику в 1794–1798 гг. член Петербургской академии наук Т. Е. Ловиц.

Так, микрокристаллоскопической реакцией на ионы натрия является реакция с гексагидроксостибатом (V) калия, в результате которой выпадает белый микрокристаллический осадок (рис. 29):

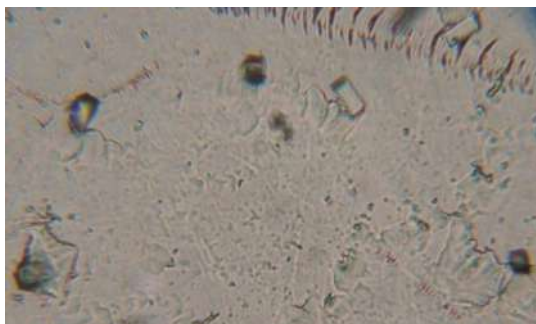
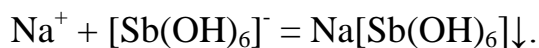
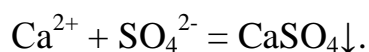


Рис. 29. Вид кристаллов гексагидроксостибата(V) натрия под микроскопом при увеличении в 400 раз

Для открытия ионов кальция применяют реакцию с серной кислотой (рис. 30):



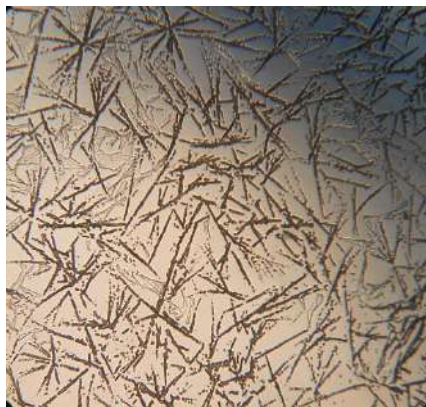


Рис. 30. Вид кристаллов сульфата кальция под микроскопом при увеличении в 400 раз

2. Реакция должна идти мгновенно и практически необратимо.
3. Реакция должна быть чувствительной и селективной.

Чувствительность реакции характеризуется тремя основными характеристиками: открываемым минимумом, предельным разбавлением и предельной концентрацией.

Открываемый минимум (абсолютная чувствительность, предел обнаружения) – это наименьшее количество вещества, которое еще может быть обнаружено данным реактивом при определенных условиях наблюдения продуктов реакции. Обозначается m , измеряется в мкг, рассчитывается по формуле:

$$m = C_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6.$$

Предельное разбавление – максимальный объем раствора, в котором можно однозначно обнаружить один грамм аналита при помощи данной аналитической реакции. Обозначается V_{lim} , измеряется в мл/г, рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{lim}} = 1 / C_{\text{lim}}.$$

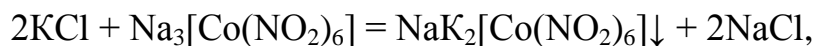
Пример. При реакции Cu^{2+} с аммиаком в водном растворе: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, образуется окрашенный ярко-синий аммиачный комплекс меди (II). Предельное разбавление иона Cu^{2+} равно 250 000 мл/г. Ионы Cu^{2+} можно открыть с помощью этой реакции в рас-

творе, содержащем 1 г меди(II) в 250 000 мл воды, другими словами, в растворе, в котором содержится < 1 г меди(II) в указанном объеме, обнаружить катион невозможно.

Предельная концентрация – наименьшая концентрация определяемого вещества, при которой оно может быть обнаружено в растворе данной реакцией по данной методике. Обозначается C_{lim} , измеряется в г/мл, рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{lim}} = 1 / V_{\text{lim}} \text{ или } C_{\text{lim}} = (m / V_{\text{min}} \cdot 10^6).$$

Пример. Ион K^+ в водном растворе открывают аналитической реакцией с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



в результате которой выделяется малорастворимый в воде кристаллический осадок желтого цвета. Предельная концентрация ионов K^+ в этой реакции равна $C_{\text{lim}} = 10^{-5}$ г/мл, т. е. ион K^+ нельзя открыть указанной реакцией, если его концентрация составляет $< 10^{-5}$ г в 1 мл анализируемого раствора.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора – это наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Обозначается V_{min} , измеряется в мл, рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{min}} = \frac{m}{C_{\text{lim}} \cdot 10^6}.$$

Пример. Так, минимальный объем предельно разбавленного раствора при открытии ионов Cu^{2+} равен $V_{\text{min}} = 0,05$ мл при $C_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Это означает, что в объеме $< 0,05$ мл нельзя открыть ион Cu^{2+} реакцией с аммиаком.

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

В качественном анализе имеют дело в основном с избирательными (селективными), специфичными и групповыми реакциями и реагентами.

Специфичными (или специфическими, характерными) называют реакции или реактивы, при помощи которых можно в определенных условиях обнаруживать одни ионы в присутствии других ионов по специфическому изменению цвета, образованию характерного осадка, выделению газа и т. д.

Специфические реактивы образуют характерный осадок или окрашивание только с определенным ионом. Например, реактив $K_3[Fe(CN)_6]$ образует темно-синий осадок только с ионами Fe^{2+} . Такие реакции еще называют *частными*, когда реагент образует характерное соединение с конкретным ионом.

Избирательные (селективные) реактивы реагируют с двумя-тремя ионами, принадлежащими к одной или к разным группам. Например, реактив KI реагирует с ионами Pb^{2+} , Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, а также с ионами Hg^{2+} и Cu^{2+} .

Групповые реактивы и реакции позволяют открывать ионы определенной аналитической группы.

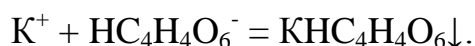
Условия проведения аналитических реакций

Для проведения каждой аналитической реакции необходимо соблюдать условия. Иногда отсутствие аналитического сигнала не означает, что аналит отсутствует, или положительный аналитический сигнал не может на 100 % гарантировать присутствие аналита. Причиной ложной картины может быть проведение реакции в неподходящих для нее условиях, основные из которых:

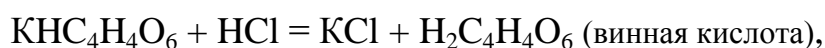
- кислотность раствора;
- температура;
- концентрации реагентов;
- присутствие определенных веществ;
- отсутствие мешающих ионов или веществ, и некоторые другие.

Приведем примеры реакций, где указанные условия являются определяющими для получения нужного аналитического сигнала.

Так, кислотность среды влияет на появление аналитического эффекта в реакции гидротартрата натрия на ионы калия. Катионы калия с гидротартрат-ионом в нейтральной среде дают малорастворимый белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Образование осадка ускоряется при потирании стенки пробирки или предметного стекла стеклянной палочкой вследствие того, что сами по себе кристаллы гидротартрата калия выпадают медленно, чешуйки стекла, образующиеся за счет потирания, служат дополнительными центрами кристаллизации. Осадок растворяется в кислой и щелочной средах:

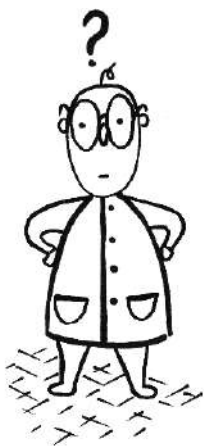


Поэтому реакцию проводят только в нейтральной или близкой к нейтральной среде. На этом же примере можно проиллюстрировать влияние температуры – кристаллический осадок $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ растворяется при нагревании, поэтому реакцию проводят на так называемом холоду, например, помещая пробирку во время проведения реакции под струю холодной воды.

Отдельное внимание уделяется проведению реакций в присутствии кроме аналита других веществ. Это связано с тем, что реагенты могут вступать в реакцию не только с аналитом, но и другими присутствующими веществами, давая сходный, аналогичный или маскирующий аналитические эффекты. Например, ионы марганца Mn^{2+} не определяют с помощью гидроксида натрия, так как с гидроксидом натрия может реагировать огромное множество ионов и веществ, давая маскирующий эффект. Чем меньшее количество ионов вступает в реакцию с данным реактивом, тем более специфична данная реакция.

Самостоятельная работа по теме:

«Аналитические реакции»

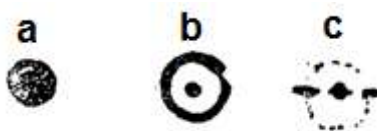


1. Что такое аналит, аналитический признак, аналитическая реакция, аналитический эффект?
2. Перечислите требования, предъявляемые к аналитическим реакциям.
3. Что такое чувствительность аналитической реакции?
4. Какие показатели характеризуют чувствительность аналитической реакции?
5. Как обозначаются и какие единицы измерения у открываемого минимума, предельной концентрации и предельного разбавления? Какой физический смысл у каждого из показателей?
6. Что такое «сухой» и «мокрый» способ проведения аналитических реакций?
7. Перечислите «сухие» и «мокрые» методы.
8. О каком методе идет речь?
«В общем особенности ... метода можно сформулировать следующим образом:
 - 1) реакции ... метода характерны, отчетливы и чувствительны;
 - 2) времени для производства анализа затрачивается при ... методе от 3 до 10 раз меньше, чем при пробирочном анализе;
 - 3) аппаратура ... метода чрезвычайно проста: капиллярная трубочка, стеклянная палочка с вытянутым носиком, часовое стекло или попросту части разбитой тонкостенной колбы, части разбитой фарфоровой чашки, клочки фильтровальной бумаги, иногда пропитанной раствором той или иной соли;
 - 4) необычайно малый расход вещества;

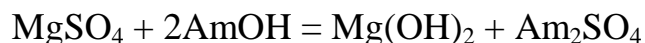
5) необычайно малая емкость всего ассортимента ... метода позволяет использовать его как спутника при экскурсиях, что имеет значение для исследования природных богатств страны;

6) ... анализ проводится без применения сероводорода. Значение этого обстоятельства понятно без всякой аргументации для всякого, работающего в лаборатории качественного анализа».

9. Что изобразил Николай Александрович Тананаев на рисунке в книге «Капельный анализ» (1933)?



10. Что подразумевал Н. А. Тананаев под символом «Am» в книге «Капельный анализ» (1933)?



11. Рассмотрите рисунки под номерами 1, 2 и 3. Зарисуйте их к себе в тетради, распределив под заголовками «Открываемый минимум», «Предельное разбавление» и «Предельная (минимальная) концентрация». Обоснуйте свой выбор заголовка для каждого рисунка.

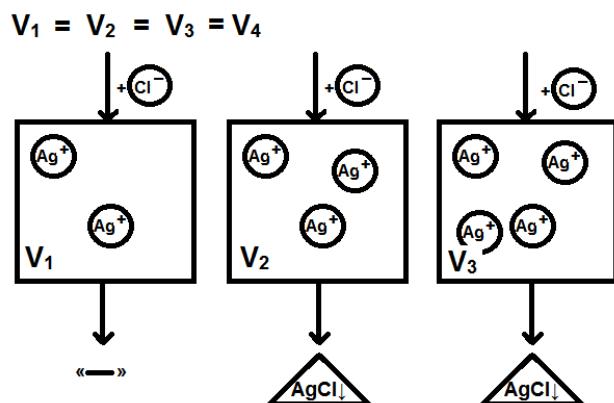


Рис. 1. ...

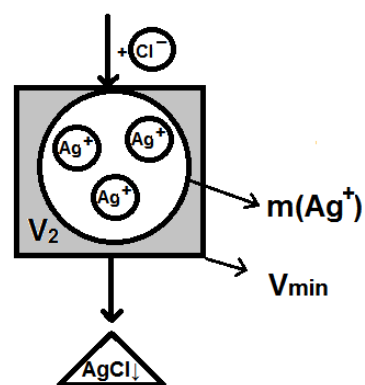


Рис. 2. ...

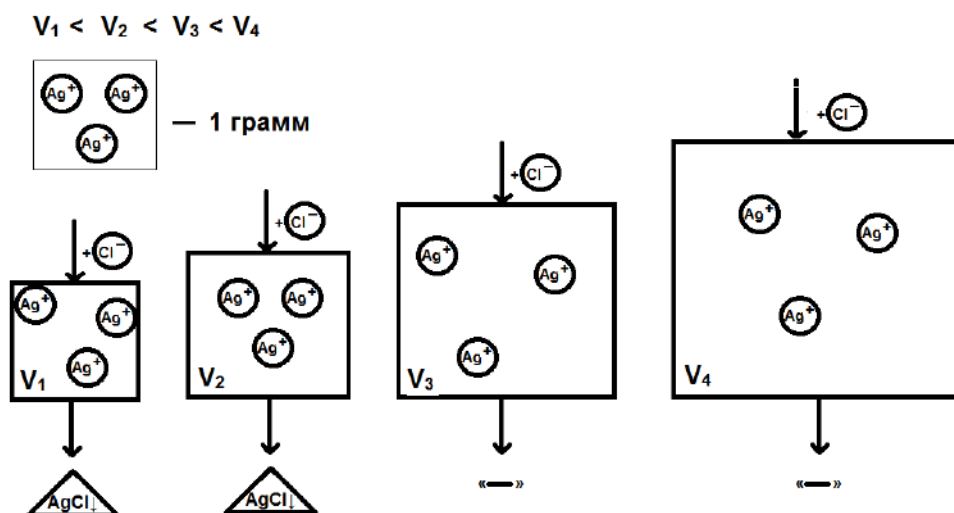


Рис. 3. . . .

12. Чему равен открываемый минимум реакции открытия ионов K^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$, если аналитический эффект появляется с 0,1 мл исследуемого раствора, в котором предельная концентрация аналита 1:100000 г/мл? (Ответ: 1 мкг).

13. Сопоставьте чувствительность пробирочной и капельной реакции на ион Cu^{2+} , основанной на осаждении темно-фиолетовых кристаллов $Cu[Hg(NCS)_4]$. Учесть, что предельная концентрация реакции, проводимой в растворе объемом 5 мл, получается при предельной концентрации Cu^{2+} , равной 1:8000000 г/мл. Для капельной реакции открываемый минимум равен 0,015 мкг при объеме раствора 0,002 мл (Ответ: реакция, проводимая в пробирке чувствительнее).

14. При помощи реакции с диметилглиоксимом в капле объемом 0,002 мл можно еще открыть 0,002 мкг ионов Ni^{2+} . Найдите предельную концентрацию. Сопоставьте чувствительность данной реакции с чувствительностью реакции образования $Ni[Hg(NCS)_4]$, с помощью которой можно открыть 0,01 мкг ионов Ni^{2+} в 20 мл раствора (Ответ: по открываемому минимуму более чувствительной является первая реакция, $C_{lim,1} = 1:1000000$ г/мл).

ЛЕКЦИЯ 15. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В зависимости от количества анализируемого вещества и от объема анализируемых растворов методы анализа подразделяют на макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды (рис. 31).

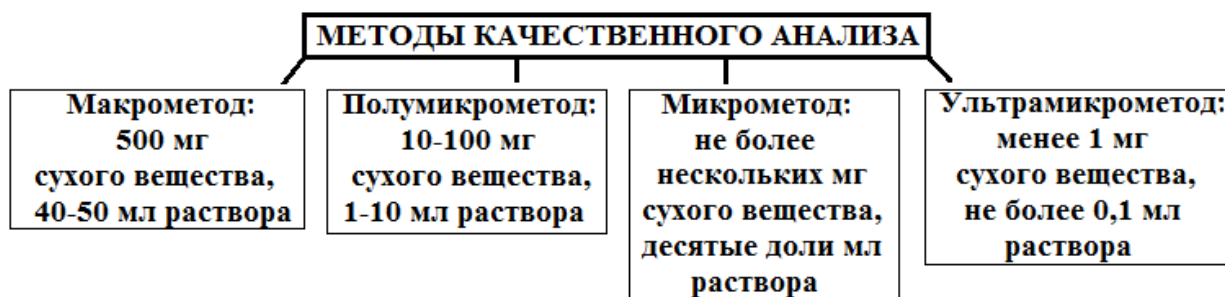


Рис. 31. Классификация методов качественного анализа по количеству анализируемого вещества

Классификация носит условный характер, некоторые данные в зависимости от автора могут различаться.

В качественном химическом анализе можно проводить аналитические реакции «сухим» и «мокрым» способами. В первом случае вещества берут в твердом состоянии, во втором – в виде растворов.

К проведению открытия веществ «сухим» способом относятся:

- 1) окрашивание пламени;
- 2) образование окрашенных перлов;
- 3) метод растирания.

Окрашивание пламени. Летучие соли некоторых металлов окрашивают пламя в различные цвета (вкладка 2, «Лабораторный практикум»). Например, соли натрия, при внесении их в несветящуюся часть пламени, окрашивают его в ярко-желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, кальция – в кирпично-красный, стронция – в карминово-красный, бария – в желто-зеленый, соли борной кислоты – в салатово-зеленый.

Исследование влияния соли на окраску пламени проводят с помощью нихромовой или платиновой проволоки, согнутой в петлю и закреп-

ленной в ручку, не проводящую тепло. Держа указанное приспособление за ручку, петлю опускают в раствор концентрированной соляной кислоты, затем вводят в пламя горелки. Операция, направленная на удаление загрязнений с петли, проводится до тех пор, пока вновь внесенная петля не будет искажать естественной окраски пламени. Далее в петлю помещают исследуемое вещество и вносят в несветящееся пламя горелки (рис. 32).



Рис. 32. Открытие ионов с помощью теста на окраску пламени

Образование окрашенных перлов. К реакциям, проводимым «сухим» способом, относится образование окрашенных перлов (стекол) тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или гидрофосфата натрия-аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Испытание с помощью перлов известно давно и применялось широко. Так, Немец Ф. в книге «Ключ к определению минералов и пород» (1982) описал надежный и быстрый способ для дополнительной характеристики минералов. Процедура проста, а перлы красивы и своеобразны для каждого соединения. По цвету стекол можно судить о том, какие металлы присутствуют в образце. В настоящее время образование перлов чаще ис-

пользуют не для открытия металлов, а как красивый химический опыт получения разноцветных стекол. Суть заключается в том, что берут платиновую или нихромовую проволоку с петлей на конце. Петлю нагревают в пламени горелки и зачерпывают ею немного буры, снова помещают в пламя горелки. Бура плавится и образует прозрачную расплавленную массу – «перл». На расплавленную каплю буры помещают кристалл исследуемой соли металла. Затем каплю снова нагревают в пламени горелки. Соль металла сплавляется с основой, образуя окрашенный перл (табл. 6, 7). Окраска перла зависит от того, в какой зоне пламени произошло сплавление, окислительной или восстановительной. Зоны пламени горелки обозначены на рис. 33. Кроме того окраска перла в горячем и холодном состояниях может отличаться.

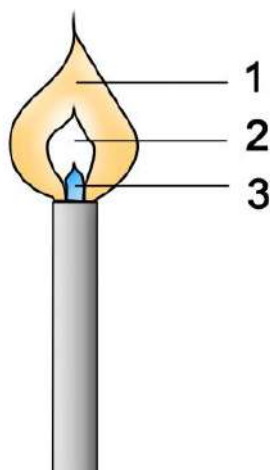


Рис. 33. Строение пламени горелки:
1 – окислительный конус; 2 – восстановительный конус;
3 – внутренняя темная зона

Таблица 6

Окраска перлов буры различными элементами

Элемент	Цвет в окислительном пламени		Цвет в восстановительном пламени	
	В горячем состоянии	После охлаждения	В горячем состоянии	После охлаждения
Cr	От желтого до темно-красного	От желто-зеленого до зеленого	Изумрудно-зеленый	
Co	Темно-синий			
Cu	От зеленого до темно-зеленого	От голубого до зеленовато-голубого	От бесцветного до зеленого	Непрозрачный красный
Ni	Красно-фиолетовый	Красно-бурый	Бесцветный	От серого до цвета окарины
V	От бесцветного до светло-желтого	Зеленовато-желтый	Светло-бурый	Зеленый
Fe	От желтого до красного	От бесцветного до желтого	Светлый буро-зеленый	Буро-зеленый

Таблица 7

Окраска перлов фосфорной кислоты различными элементами

Элемент	Цвет в окислительном пламени		Цвет в восстановительном пламени	
	В горячем состоянии	После охлаждения	В горячем состоянии	После охлаждения
Cr	Красный	Изумрудно-зеленый	Красный	Темно-зеленый
Co	Темно-синий			
Cu	Зеленый	От голубого до зеленовато-голубого	От бесцветного до зеленого	Красный (цвет сургуча)
Ni	От красного до коричнево-красного	От желтого до красновато-желтого	Бесцветный	Серый
V	От желтого до оранжево-желтого	Светло-желтый	Светло-бурый	Зеленый
Fe	Желто-красный	От бесцветного до зелено-желтого	От желтого до красного	От бесцветного до темно-бурого

Метод растирания. Предложен русским химиком Ф. М. Флавицким в 1898 г. Суть метода состоит в растирании сухих веществ – исследуемого вещества и реагента. Так, для обнаружения ионов Fe^{3+} смешивают сухие соли железа с роданидом аммония или калия в ступке или на пластине (достаточно несколько кристаллов). Вследствие образования роданида железа(III) смесь приобретает красный цвет. Следует отметить, что большинство реакций идет за счет адсорбированной или содержащейся в веществе

воды, поэтому к реакциям, проводимым «сухим» путем, они могут быть отнесены условно.

«Мокрый» способ проведения реакций является самым распространенным. Большое значение в аналитической химии приобрел так называемый *капельный анализ*, предложенный для аналитической практики Н. А. Тананаевым. За усовершенствование методов работы в области капельного анализа химического состава металлов и их сплавов ему в 1949 г. вручена Сталинская премия.

Капельный анализ – метод качественного или полуколичественного химического анализа, характеризующийся тем, что растворы исследуемого вещества и реагента берут в количестве нескольких капель (минимальным объемом капли считается 0,001 мл). Обнаружение ионов осуществляется на фильтровальной бумаге, предметном стекле, фарфоровых пластинах, микропробирках и т. п.

При работе этим методом большое значение имеют явления капиллярности и адсорбции, при помощи которых можно открывать и различать разные ионы при их совместном присутствии. При этом каплю исследуемого раствора помещают на материал, где будет проведена реакция, а затем добавляют раствор реагента. Последовательность проведения капельной реакции на предметном стекле приведена на рис. 34.

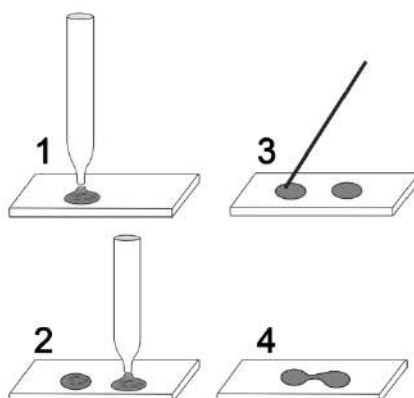


Рис. 34. Последовательность проведения капельной реакции на предметном стекле

Проведение реакций в ячейках фарфоровых пластинок (рис. 35) более удобно из-за отсутствия необходимости соединять капли, а анализ, проведенный на фильтровальной бумаге (рис. 36), позволяет определять ионы даже в присутствии мешающих ионов.

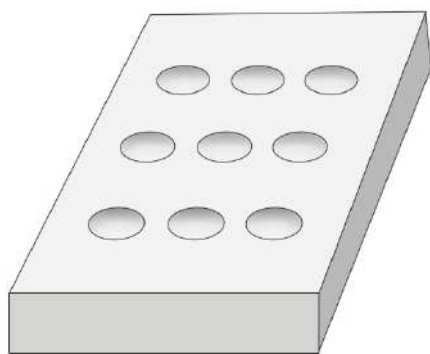


Рис. 35. Капельная фарфоровая пластинка

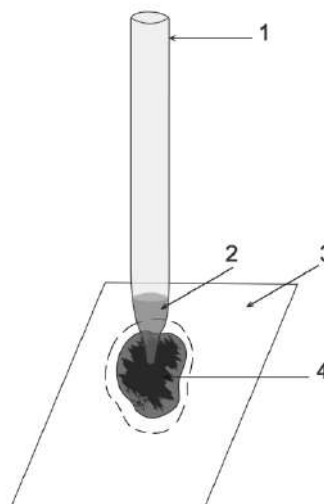


Рис. 36. Проведение капельной реакции на фильтровальной бумаге:
1 – капилляр, 2 – раствор реагента,
3 – фильтровальная бумага; 4 – окрашенная за счет аналитического эффекта область

В качестве примера можно привести реакцию открытия $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и NCS^- . Если нанести каплю исследуемого раствора, содержащего указанные ионы, на фильтровальную бумагу и подействовать FeCl_3 , то в центре капли образуется синее пятно берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, окруженное зоной, окрашенной в красный цвет, вследствие образования $\text{Fe}(\text{NCS})_3$.

ЛЕКЦИЯ 16. ПОНЯТИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКОГО И ДРОБНОГО ХОДА АНАЛИЗА

Предположим, что в растворе одновременно присутствуют ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ и Pb^{2+} . Можно ли ионы серебра Ag^+ открыть реакцией с иодидом калия в присутствии двух других ионов? Достаточно проблематично, так как все три иона образуют с I^- окрашенные осадки, маскирующие осадок AgI . Каким же образом следует поступить, чтобы открыть Ag^+ ? Для этой цели применяют *дробный* и *систематический ход анализа*.

Дробный ход анализа – обнаружение ионов с помощью специфических аналитических реакций в порциях исследуемого раствора, осуществляемое в любой последовательности и без предварительного исключения влияния других ионов. Чем специфичнее реакция, тем больше вероятность открыть ион без предварительного отделения других ионов. Возможность дробного открытия ионов зависит от способа проведения реакции. Так, капельные реакции, проводимые на фильтровальной бумаге, позволяют открыть мешающие ионы в присутствии друг друга без их предварительного разделения. Такой способ широко используется для разбраковывания различных марок стали.

В случае, если определение катиона или аниона невозможно, используют *систематический ход анализа*.

Систематический ход анализа – определенный порядок (последовательность) ведения аналитических реакций, при котором каждый последующий ион открывают после устранения мешающего влияния других ионов. Так и в нашем случае, когда одновременно в смеси присутствуют ионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ и Pb^{2+} , все ионы осаждают раствором соляной кислоты HCl , затем из осадка хлоридов отмывают горячей водой хлорид свинца PbCl_2 , а Pb^{2+} открывают в отмывных водах. Хлориды серебра AgCl и ртути Hg_2Cl_2 при этом практически не растворяются, поэтому в раствор не переходят в тех количествах, в которых могли бы помешать открытию ионов

свинца. После вымывания из осадка хлорида свинца хлорид ртути Hg_2Cl_2 и серебра AgCl разделяют с помощью раствора NH_3 . При этом в раствор переходит аммиакатный комплекс соли серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а в осадке остается хлорид димеркураммония $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$.

Для удобства проведения систематического анализа все катионы и анионы делят на аналитические группы по тому принципу, что каждая аналитическая группа имеет групповой реагент, с помощью которого группу катионов можно отделить от других групп. Например, $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Ag^+ и Pb^{2+} образуют осадок при действии на раствор солей указанных ионов соляной кислотой, при этом хлориды других металлов растворимы.

Системы качественного анализа

Существуют три наиболее известные классификации катионов. Все три классификации основаны на реакциях осаждения.

1. Классическая сероводородная (сульфидная) классификация. Это классификация, созданная в XIX веке. В качестве групповых реагентов в сероводородной системе анализа применяют карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сероводород H_2S и соляную кислоту HCl . Все катионы при этом подразделены на пять аналитических групп (табл. 8).

Сульфидная классификация разработана достаточно подробно, но редко применяется из-за токсичности сероводорода.

2. Аммиачно-фосфатная классификация катионов является бессероводородной системой, созданной уже в XX веке. Разделение на группы основано на растворимости фосфатов в воде, растворе гидроксида аммония и уксусной кислоты.

Включает в себя пять аналитических групп (табл. 9).

Таблица 8

Характеристика аналитических групп катионов
по классической сероводородной (сульфидной) классификации

№	Катионы, относящиеся к данной группе	Растворимость соединений	Групповой реагент
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Сульфиды, карбонаты*, хлориды, гидроксиды* растворяются в воде	Отсутствует
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	Карбонаты не растворяются в воде	$(NH_4)_2CO_3$ в аммиачном буфере, $pH = 9,2$
III	Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}	Сульфиды не растворяются в воде**, но растворяются в разбавленных кислотах	$(NH_4)_2S$, $pH = 7-9$
IV	$[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}	Сульфиды не растворяются в воде** и в разбавленных кислотах	H_2S в HCl , $pH = 0,5$
V	Sn^{II} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V , Sb^{3+} , Sb^V	Хлориды не растворяются в воде и разбавленных кислотах	$(NH_4)_2S$ действуют на осадок сульфидов

*— за исключением Mg^{2+}

**— сульфиды Cr^{3+} , Al^{3+} разлагаются водой

Таблица 9

Характеристика аналитических групп катионов
по аммиачно-фосфатной классификации

№	Катионы	Растворимость соединений	Групповой реагент
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Хлориды не растворяются в воде	Отсутствует
II	Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	Метастанатная и метастибатная кислоты не растворяются в воде	$(NH_4)_2HPO_4$ в 25%-м $NH_3 \cdot H_2O$
III	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Фосфаты не растворяются в воде и в избытке раствора аммиака	$(NH_4)_2HPO_4$ или Na_2HPO_4
IV	Sn^{II} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V , Sb^{3+} , Sb^V	Фосфаты не растворяются в воде, но растворяются в избытке раствора аммиака	HNO_3
V	Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}	Хлориды, нитраты и фосфаты растворяются в воде	HCl

3. Кислотно-основная классификация катионов. Это также бессероводородная классификация, созданная в XX веке. Она основана на ис-

пользовании кислот и оснований. Включает шесть аналитических групп катионов (табл. 10).

Таблица 10

**Характеристика аналитических групп катионов
по кислотно-основной классификации**

№	Катионы	Растворимость соединений	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворяются в воде	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Хлориды не растворяются в воде	HCl
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Сульфаты не растворяются в воде	H_2SO_4
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{\text{II}}, \text{Sn}^{\text{IV}}, \text{As}^{\text{III}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Cr}^{3+}$	Гидроксиды не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи	NaOH в присутствии H_2O_2
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Гидроксиды не растворяются в воде, избытке щелочи, растворе аммиака	NaOH
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Гидроксиды не растворяются в воде и избытке щелочи, но растворяются в избытке раствора аммиака	25 %-й $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Эта классификация менее совершенна и менее детально разработана, чем сульфидная.

Другие классификации катионов. К ним относятся современные бессероводородные классификации:

- карбонатная;
- бифталатная;
- сульфидно-основная;
- тиацетамидная и др.

Для анионов существует две наиболее распространенные классификации. По самой часто применяемой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их солей бария и серебра (табл. 11).

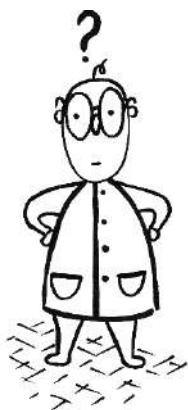
Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Групповой реагент отсутствует	Соли бария и серебра растворимы в воде

Согласно второй классификации анионы подразделяются по окислительно-восстановительным свойствам, например, к анионам-окислителям относятся MnO_4^- , CrO_4^{2-} и т. п. К анионам-восстановителям можно отнести I^- , S^{2-} и т. п. Есть и нейтральные анионы, не обладающие ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами, например SO_4^{2-} и CO_3^{2-} .

Самостоятельная работа по теме:

«Качественные реакции катионов и анионов. Анализ смеси»



1. Сколько групп катионов выделяют по кислотно-щелочной аналитической классификации?
2. Чем отличаются друг от друга группы катионов?
3. Сколько групп анионов выделяют при классификации их по растворимости солей серебра и бария?
4. Какие еще системы качественного анализа катионов и анионов существуют?
5. Может ли один и тот же ион относиться к двум аналитическим группам? Приведите примеры?
6. Что такое дробный ход анализа? Приведите примеры дробного открытия катионов и анионов.
7. Что такое систематический ход анализа? Приведите примеры систематического открытия катионов и анионов.

8. Могут ли иметь гравиметрическая и осаждаемая форма один и тот же состав? Приведите примеры.

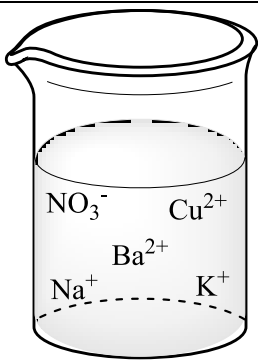
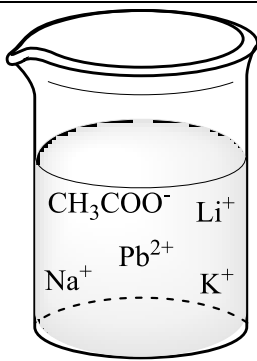
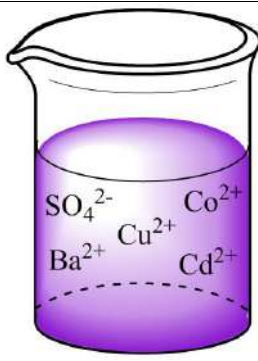
9. Приведите по 2–3 примера, когда аналитическая реакция сопровождается изменением окраски раствора, выпадением осадка, выделением газообразного вещества.

10. Зарисуйте логические квадраты в тетрадь, внимательно проанализируйте представленные данные и угадайте, какая система заложена в основу построения квадратов. Вместо знаков вопроса запишите нужную информацию.

Ba^{2+}	?	белый осадок
?	Pb^{2+}	Cl^-
CO_3^{2-}	белый осадок	?

$[\text{Hg}_2]^{2+}$?	?
?	Pb^{2+}	?
?	черный осадок	?

11. Перед Вами три емкости с растворами смеси солей. Отметьте присутствие какого иона нарушает достоверность результатов предварительного испытания:

1. $\text{pH} \approx 7$, бесцветный, не имеет запаха и осадка	2. $\text{pH} > 7$, бесцветный, запах и осадок отсутствуют	3. $\text{pH} < 7$, раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет, не имеет запаха и осадка
		

12. Сопоставьте чувствительность микрокристаллоскопических реакций на ион калия с гидротартратом натрия и гексанитрокупратом(II) свинца-натрия. С гидротартратом реакция еще идет в капле раствора объемом 0,1 мл и предельной концентрации 1:4000 г/мл, а гексанитрокупратом(II) свинца-натрия открываемый минимум ионов калия 7,5 мкг

в капле раствора. (*Ответ:* открываемый минимум реакции с гидротартра-
том натрия равен 25 мкг, 7,5 мкг реакцией с гексанитрокупратом(II) свин-
ца-натрия при тех же условиях. Получается, что вторая реакция в 3,3 раза
чувствительнее).

13. Студентку химического факультета ученики школы № 59 попро-
сили проанализировать вещество **X**, которое было просыпано рядом с же-
лезнодорожным полотном и представляло из себя насыпь из маленьких бе-
лых шариков размером меньше горошины. Любопытные школьники
не могли пройти мимо. Вещество оказалось хорошо растворимо в воде,
не имело запаха. рН раствора этого вещества менее 7. При добавлении
к веществу щелочи выделяется газ, который окрашивает влажную красную
лакмусовую бумагу в синий цвет. При действии на раствор вещества
дифениламином появляется синее окрашивание.

При растворении 0,5 г вещества в 100 мл воды ионная сила раствора
становится равной 0,06. Предположите о каком веществе идет речь, ответ
обоснуйте, приведите необходимые уравнения и расчеты. Расчетным спо-
собом найдите значение рН в растворе. Используя сведения о значениях
ионной силы растворов, подтвердите Ваше предположение о составе веще-
ства.

Какая молярная концентрация гидроксида аммония должна быть
в растворе, чтобы при растворении в 1 л этого раствора 5 г **X** у получаемого
буферного раствора рН стало 9,3?

14. Инженер-химик обнаружил в лаборатории две склянки без
надписей с белыми кристаллическими веществами **A** и **B**. Вещества
из обеих склянок хорошо растворяются в воде, не имеют запаха. При дей-
ствии на раствор вещества **A** соляной кислотой выделяется бесцветный газ,
который обесцвечивает иодкрахмальным раствор. При действии на раство-
ры обоих веществ раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ выпадает осадок желто-
оранжевого цвета. При действии на растворы веществ раствором хлорида
бария в присутствии азотной кислоты выпадает белый осадок в растворе
вещества **B**.

При растворении 0,1 г вещества из каждой склянки в 100 мл воды рН в растворе вещества **А** имеет значение больше 7, а водный раствор вещества **Б** имеет рН близкое к 7. Ионная сила раствора вещества **А** равна 0,019, а вещества **Б** – 0,017.

Какие вещества находятся в склянках, ответ обоснуйте и приведите необходимые уравнения и расчеты. Расчетным способом найдите значения рН в обоих растворах. Используя сведения о значениях ионной силы растворов, подтвердите Ваше предположение о составе веществ.

Демонстрационный эксперимент по теме:

«Качественные реакции катионов и анионов. Анализ смеси»

Определение чувствительности путем разведения раствора



Суть демонстрационного эксперимента состоит в том, что раствор анализируемой соли разбавляют до тех пор, пока не исчезнет аналитический эффект, сигнализирующий о присутствии ионов калия:



Следует приготовить 100 мл раствора хлорида калия с концентрацией 1,9 г KCl /л (1 г K⁺/л).

Последовательным разбавлением в мерных колбах вместимостью 50 мл получить серию растворов с концентрациями 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,063; 0,032; 0,016; 0,008; 0,004 г K⁺/л. Перенести растворы в демонстрационные пробирки или такие химические стаканчики, чтобы эксперимент был хорошо виден аудитории. В каждую пробирку поставить по стеклянной палочке. Будет лучше, если для большей наглядности использовать штатив с подсветкой, контрастный фон и т. п. Для демонстрации способа нахождения чувствительности методом разбавления во время повествования о предельной концентрации в каждую пробирку с растворами соли калия

помещают сухой $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ размером с пшеничное зерно, перемешивают стеклянной палочкой. Обратить внимание студентов на то, что в некоторых пробирках осадок образовался, а в следующей, после пробирки с некой концентрацией N ионов K^+ , осадок не образуется. Концентрация раствора в пробирке N и будет предельной концентрацией. Далее рассчитывают открываемый минимум ионов калия в этой пробирке, используя в качестве минимального объема объем раствора в пробирке.

Обратить внимание на то, что данный способ используется в агрохимических исследованиях, в частности при нахождении содержания калия в почве.

Можно показать, что чувствительность реакции зависит от температуры: измерить температуру растворов, в которых провели эксперимент, затем провести тот же самый эксперимент в пробирках, подогретых на водяной бане.

Разделение и одновременное обнаружение ионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

На кусочек фильтровальной бумаги нанести раствор аммиака, чтобы получилось пятно диаметром 2 см. В центр пятна нанести раствор смеси солей железа(III), никеля(II) и меди(II). В центре образуется бурое пятно гидроксида железа(III), а по периферии – кольцо аммиачных комплексов меди и никеля. Затем на пятно гидроксида железа(III) капилляром капают каплю гексацианоферрата(II) калия, при этом пятно синеет из-за образования «берлинской лазури», что доказывает наличие ионов Fe^{3+} . Другим капилляром, наполненным диметилглиоксимом, проводят по части периферии, при этом образуется розовое пятно диметилглиоксимата никеля. Затем по оставшимся участкам периферии проводят капилляром с раствором гексацианоферрата(II) калия, при этом образуются коричневые пятна гексацианоферрата(II) меди. Результат опыта лучше показывать с использова-

нием эпидиаскопа. Эксперимент можно провести до лекции, чтобы продемонстрировать только результат.

Неразрушающий анализ детали

Очень интересно продемонстрировать проведение реакций на фильтровальной бумаге для целей неразрушающего контроля покрытий, например, при исследовании корродированных участков металлических изделий.

Полоску фильтровальной бумаги смочить каплей дистиллированной воды. Затем влажной частью бумаги осторожно снять с поверхности образца продукты коррозии. В зону бумаги с продуктами коррозии нанести каплю раствора HCl 1:1. Далее следует провести качественные реакции открытия интересующего иона.

Открытие Fe^* . В зону влажного пятна на фильтровальной бумаге нанести каплю 10 %-го раствора NH_4SCN .

О наличии Fe свидетельствует появление красной окраски. При добавлении вместо NH_4SCN раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ появляется синяя окраска.

** В основном в продуктах коррозии сталей преобладает $\text{Fe}(\text{III})$.*

Открытие Ni^{} .** В зону влажного пятна на фильтровальной бумаге нанести каплю 1 %-го раствора диметилглиоксима и выдержать некоторое время над склянкой с концентрированным раствором аммиака.

Образование розово-красного окрашивания свидетельствует о наличии Ni в сплаве.

** Реакция надежна в том случае, если отсутствует двухвалентное железо, которое дает подобное окрашивание. Если окраска пятна обусловлена $\text{Fe}(\text{II})$, после обработки пятна раствором H_2O_2 оно окрашивается в светло-бурый цвет гидроксида железа(III).*

Открытие Zn . В зону влажного пятна на фильтровальной бумаге нанести каплю 0,02 %-го раствора дитизона и каплю 10 %-го раствора NaOH .

Появление малиново-красного окрашивания свидетельствует о наличии Zn.

Открытие Al. В зону влажного пятна на фильтровальной бумаге нанести каплю 1 %-го раствора ализарина С и выдержать над склянкой с концентрированным раствором аммиака.

Появление розово-красного окрашивания по краям желтого пятна является свидетельством наличия Al. Окраска не исчезает после добавления CH_3COOH 1:1 (становится более заметной).

Открытие Pb. На влажное пятно на фильтровальной бумаге нанести каплю 10 %-го раствора KI.

Появление желтого окрашивания свидетельствует о наличии Pb.

Открытие Cd. На влажное пятно на фильтровальной бумаге нанести 30 %-й раствор Na_2S .

Появление желтой окраски свидетельствует о наличии Cd.

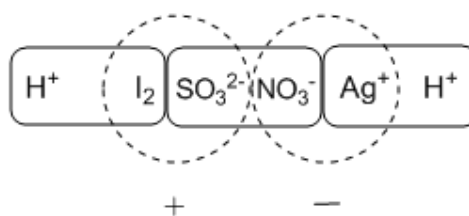
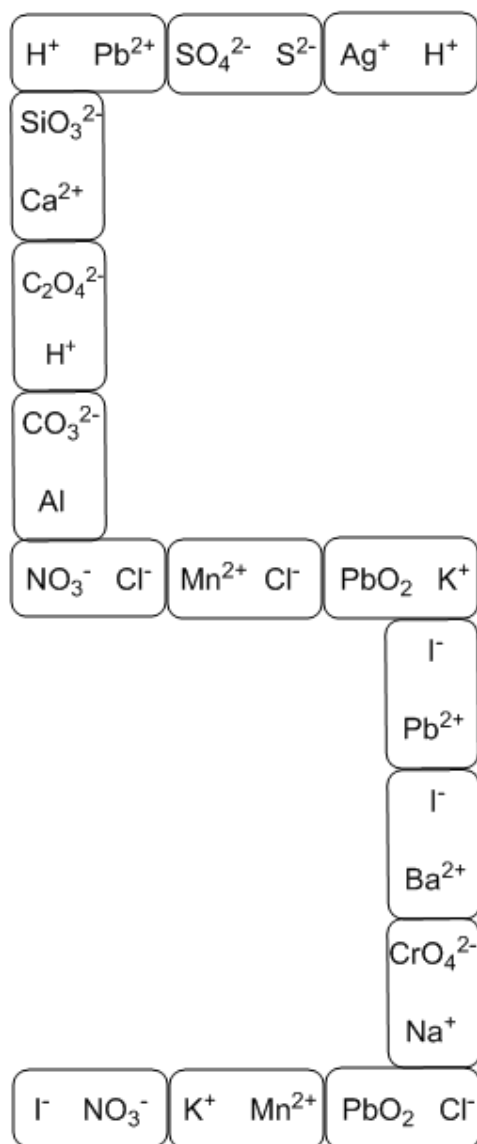
Определение ионов железа Fe^{3+} методом растирания

На предметное стекло, поставленное в кодоскоп, поместить кристаллик хлорида железа(III) и кристаллик тиоцианата натрия. Растереть стеклянной палочкой, наблюдать образование красного окрашивания.

Самостоятельная работа по теме:

«Обобщение знаний по качественному анализу»

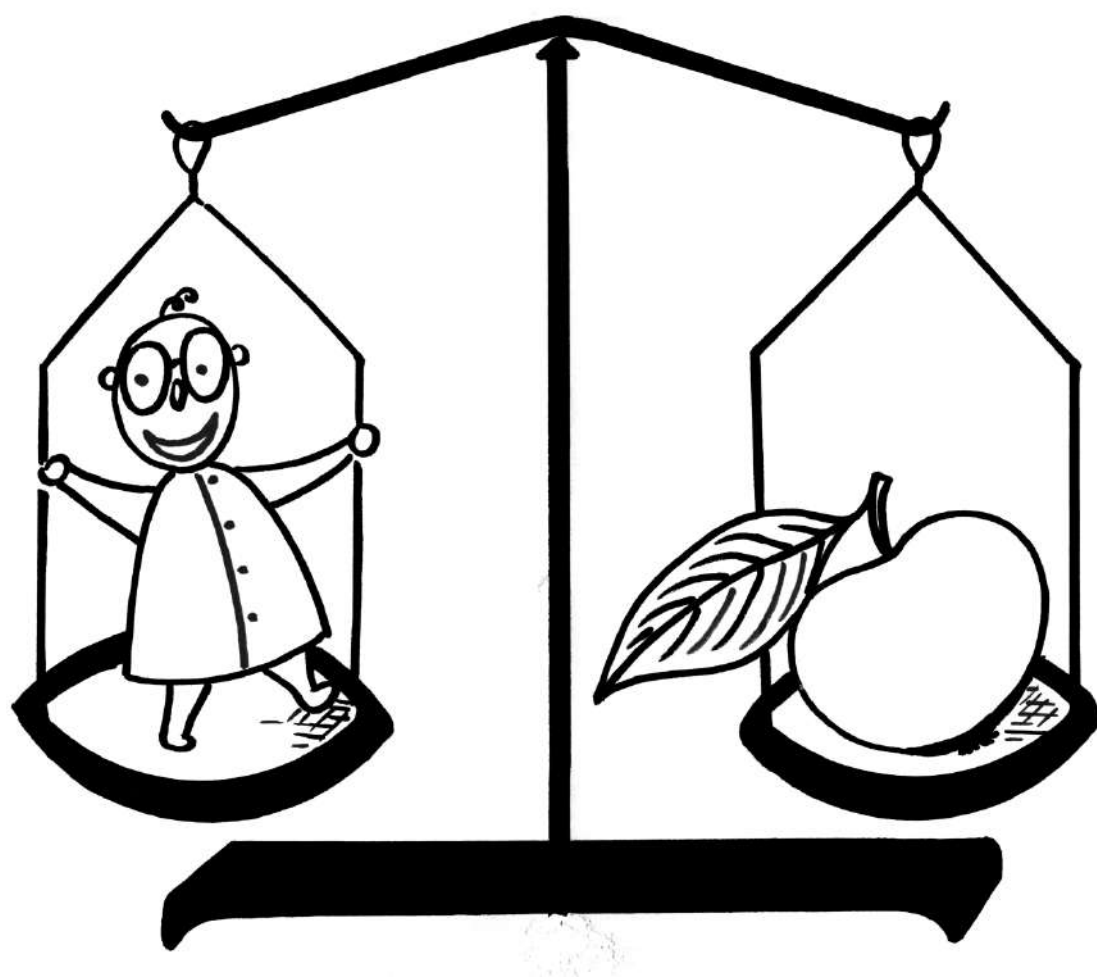
Перед вами на картинке слева представлено «аналитическое домино». Обозначьте согласно примеру на картинке справа стыки между домино, которые можно отнести к схеме «аналитический реагент – аналит» и те, которые нельзя отнести к данной схеме:



РАЗДЕЛ 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



ЛЕКЦИЯ 17. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



Принцип и история метода

Название «гравиметрический» происходит от латинского слова «*gravitas*» (вес, тяжелый), поэтому метод изначально называли «весовой». Однако термин «весовой анализ» не совсем верно отражает сущность данного метода анализа, поскольку аналитическим сигналом в аналитической химии является масса, а не вес.

Гравиметрией называют совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде, или соединений точно известного состава.

Гравиметрический анализ является первым из известных методов количественного анализа. С момента его зарождения логика проведения гравиметрического анализа не изменилась. Основоположником гравиметрического анализа является шведский ученый Т. У. Бергман.

Торберн Улаф (Олаф) Бергман (швед. *Torbern Olof Bergman*, 1735–1784) – шведский химик и минералог, один из самых авторитетных химиков своего времени в Европе (рис. 37).

Детально описал этапы гравиметрического анализа. Он разработал систематический ход анализа и обогатил его новыми важными методами; исследовал состав целого ряда минералов и характеризовал их главнейшие группы по химическому составу, второстепенные же – по их внешнему виду и свойствам¹⁶. В 1976 г. в честь Торберна Бергмана назван кратер на Луне. Кратер Бергмана расположен в долине кратера Менделеев, его диаметр 22,5 км, максимальная глубина – 1,8 км.

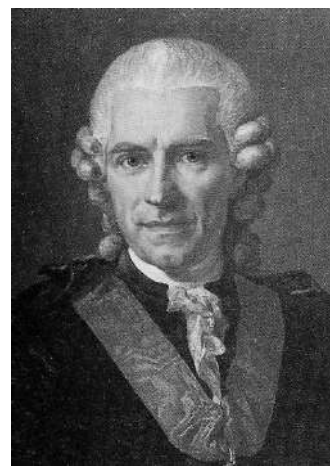


Рис. 37.
Т. У. Бергман
(1735–1784)

¹⁶ Энциклопедический словарь Ф. А. Брокгауза и И. А. Ефрона. – С.-Пб.: Брокгауз-Ефрон, 1890–1907.

Ключевое значение для развития гравиметрического анализа имело введенное **Вильгельмом Фридрихом Оствальдом** (1853–1932) понятие *произведение растворимости*, с помощью которого химики-аналитики научились правильно подбирать количество осадителя, условия для формирования крупнокристаллических осадков, их фильтрования и промывания (1894)¹⁷ В. Оствальд был разносторонне развитым человеком, любящим отцом пятерых детей, помимо химии интересовался живописью, фотографией, журналистикой и др. Перу этого гениального ученого принадлежит более 70 книг. Его основные научные интересы были связаны с теорией электролитической диссоциации¹⁸.

Ключевым прибором гравиметрического анализа являются весы. Они по праву являются первым аналитическим прибором в истории человечества. В самых древних весах чашки крепили к коромыслу, которое, в свою очередь, подвешивали на веревке к неподвижной опоре. Именно такое изображение равноплечих ручных весов было найдено в одной из комнат пирамиды Меру в некрополе Саккары (рис. 38).

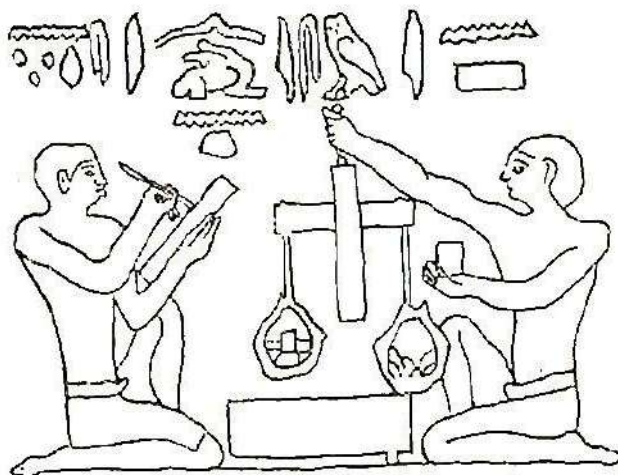


Рис. 38. Изображение взвешивающих людей, высеченное на камне

¹⁷ Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 464 с.

¹⁸ Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд (1853–1932). – М.: Наука, 1969. – 376 с.

Родоначальником теории весов стал древнегреческий философ и ученый-энциклопедист Аристотель (рис. 39), который в IV в. до н. э. сформулировал так называемое правило моментов сил.

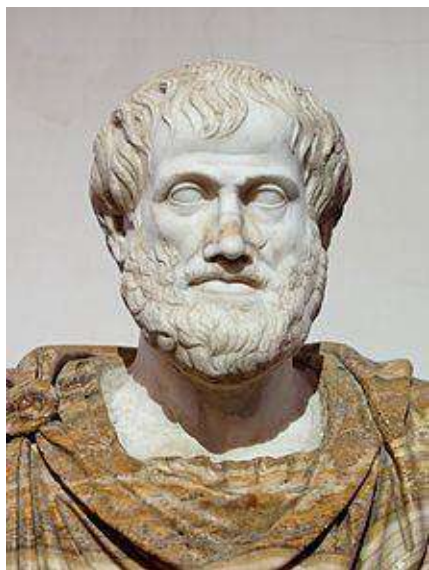


Рис. 39. Аристотель
(384–322 до н. э.)

С момента изобретения первых весов люди были озадачены вопросом точности измерения веса. В Библии и других религиозных книгах встречаются места, посвященные метрологии. Скорее всего, именно поэтому так случилось, что образцы мер длины и веса хранились в мечетях, монастырях и церквях, а первыми «поверителями», то есть людьми, занимающимися проверкой мерил веса, являлись церковные служители и священники.

На Руси единые меры веса были введены в 996 г. князем Владимиром. Позже, в начале 1136 г., вышел «Устав великого князя Всеволода о церковных судах, людях и мерилах торговых», благодаря которому впервые была введена ежегодная проверка весов.

В 1723 г., во времена расцвета Российской империи, Петром I был издан «Указ о том, чтобы муку, крупу, солод и толокно продавать на вес, а не на меру». В этом документе вводилось понятие «заорленных весов», то есть прошедших поверку и имеющих подтверждающее клеймо. За использование не «заорленных весов» и за ошибки при взвешивании предусматривался штраф.

16 Июня 1842 г. в Санкт-Петербурге по Указу Николая I было основано первое метрологическое учреждение России – Депо образцовых мер и весов. В тот же год было утверждено «Положение о весах и мерах», которое установило единую систему единиц, обязательную для применения во всех частях Российской империи с 1 января 1845 г., и заложило основы Государственной системы обеспечения единства измерений в России. Согласно Положению на территории Петропавловской крепости было создано Депо образцовых мер и весов. В 1879 г. на Забалканском проспекте (ныне Московский, 19) для Депо было построено специальное здание (рис. 40).



Рис. 40. Вид палаты мер и весов

19 Ноября 1892 г. ученым-хранителем Депо стал великий русский ученый Д. И. Менделеев. 8(20) Июня 1893 г. по его инициативе Депо было преобразовано в Главную палату мер и весов – научный метрологический центр России. Уже к началу XX в. здесь была создана национальная эталонная база мирового уровня, включающая эталоны массы, длины, температуры, давления, времени, электрических единиц и др. В 1934 г. преобразуется во Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии (ВНИИМ). В 1994 г. было реорганизовано в Государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Во ВНИИМ входит 10 корпусов, большинство из которых несут хозяйственную и жилую функцию. Основным является корпус № 1, являясь архитектурным памятником федерального значения (рис. 41). Одним из старейших и уникальных лабораторных корпусов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», который вскоре после его постройки стали называть «Здание с башней», построено в 1902 г. под личным руководством Д. И. Менделеева. Украшают его башенные часы с тремя циферблатами, установленные в 1905 г., один из которых имеет суточное деление на 24 части. С тех пор по настоящее время работа часов осуществляется при помощи старинного механизма. Здесь размещались основанные ученым газомерное и водомерное отделения, химическая лаборатория и механическая мастерская. В шахте 30-метровой башни Д. И. Менделеев проводил экспериментальные исследования по определению физической константы – абсолютного значения ускорения силы тяжести. В астрономическом павильоне, венчающем башню, проводились наблюдения, начатые Д. И. Менделеевым совместно с Ф. И. Блумбахом, для определения по вращению Земли точного времени. Это положило начало созданию государственной службы времени. От уникальных часов на башне передавались электрические сигналы времени часам под аркой Главного штаба и другим городским часам. Во время блокады Ленинграда башенные часы были единственными в городе уличными часами, которые не останавливались ни на один день. В 1984 г. на здании установлена мемориальная доска.

В настоящее время в здании размещены:

- государственные эталоны в области ионизирующих излучений
- башенные часы с тремя циферблатами фирмы «Нейгер и сыновья» (Германия, 1905)¹⁹.

¹⁹ Информация с сайта ВНИИМ: <http://vniim.ru/>



Рис. 41. Современный вид корпуса № 1 ВНИИМ



Рис. 42. Современный вид корпуса № 3 ВНИИМ

В 1875 г. одновременно с подписанием международной метрической конвенции создано Международное бюро мер и весов (г. Севр, Франция) и Международная комиссия мер и весов. Основная задача Бюро заключается в обеспечении существования единой системы измерений во всех странах-участницах этой конвенции²⁰.

Современная физическая теория весов создана Д. И. Менделеевым, им же разработаны наилучшие конструкции коромысла и арретира (рис. 43).

²⁰ Информация с сайта BIPM: <http://www.bipm.org/en/about-us/>



Рис. 43. Весы, сконструированные Д. И. Менделеевым

За последнее столетие весы претерпели огромные изменения.

Классификации весов

Существует несколько распространенных признаков для классификации весов.

1. По конструктивным признакам:

– коромысловые рычажные (одноплечие и равноплечие) (рис. 44);

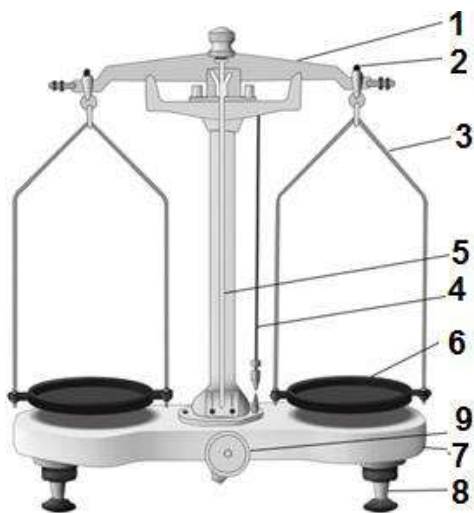


Рис. 44. Весы механические лабораторные:

1 – коромысло; 2 – серьги; 3 – стремена; 4 – отвес; 5 – стрелка; 6 – чашки;
7 – подставка; 8 – ножка; 9 – арретир

– торсионные (упругодеформируемым устройством является торсионная нить) (рис. 45).

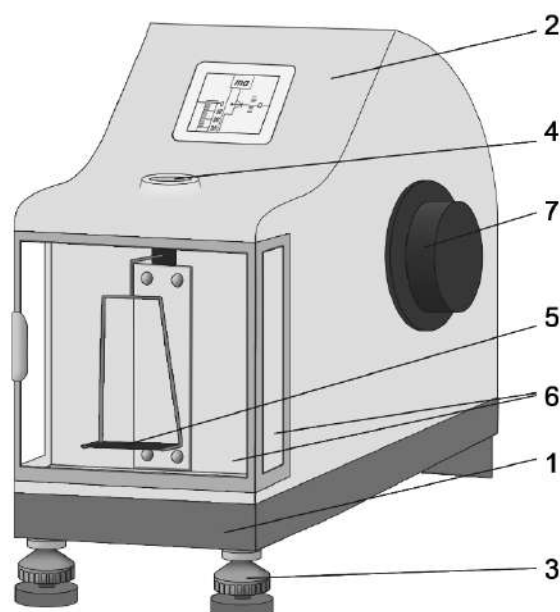


Рис. 45. Весы торсионные: 1 – металлическая плита; 2 – корпус; 3 – регулируемые винты; 4 – уровень для регулировки правильной установки; 5 – чашка; 6 – стеклянное ограждение; 7 – регулировочная головка; 8 – головка, используемая во время фактического взвешивания; 9 – головка для блокировки подвижного рычага

2. По механизму установления равновесного состояния:

– весы периодического качания. Исторически первое место в создании принадлежит весам периодического качания. Не смотря ни на что, они до сих пор остаются верным другом при взвешивании у многих людей, чаще всего в домашнем обиходе. Так, охотники, обладающие особой любовью к процессу зарядки патронов, используют весы периодического качания для взятия навесок пороха. Их весы часто просты, не имеют никаких конструктивных деталей, кроме основания, стойки, коромысла и серег с чашками. Применение весов сопровождается применением разновесов. Таким образом охотники сохраняют традиции истории гравиметрического анализа. Хотя следует заметить, что и эту область постепенно занимают высокоточные электронные миниатюрные весы.

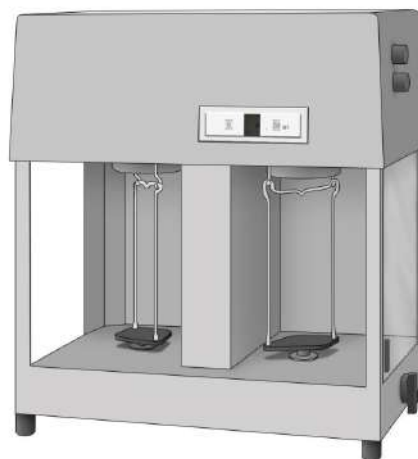
Большим недостатком весов периодического качания является длительное затухание колебания коромысла и стрелки весов.

– весы апериодического качания и демпферные.

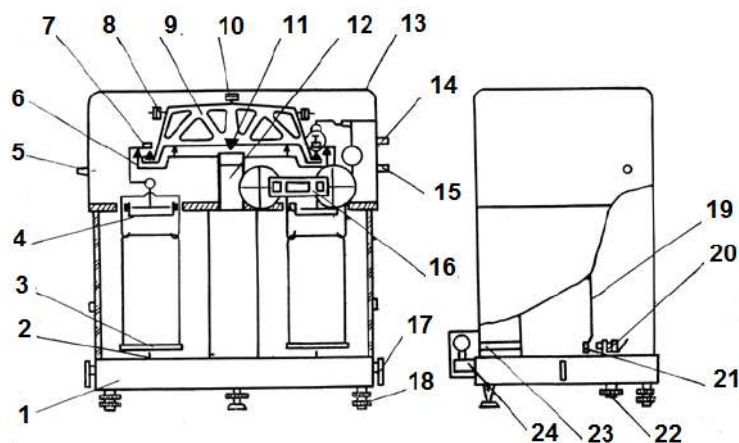
В дальнейшем недостаток, обусловленный медленным затуханием качания был устранен за счет внесения в конструкцию механизмов, осуществляющих воздушное или магнитное торможение коромысла со стрелкой, что дает возможность ускорить этап взвешивания за счет снижения времени успокоения чашек весов. Устройства для гашения и предотвращения колебаний называются *демпферами*.

Таким образом появились весы апериодического качания. Аperiодические весы могут быть полуавтоматическими и обычными. Отличаются они друг от друга наличием механизма наложения нагрузки на планку коромысла. Проще сказать, в обычных весах есть механизм успокоения коромысла, мы ставим на одну чашку весов взвешиваемый предмет, а на другую разновесы таким образом, чтобы уравновесить чашки между собой, о чем мы судим по положению стрелки весов. В полуавтоматических весах апериодического качания есть механизм успокоения коромысла, а также есть автоматический механизм установки разновесов. Разновесы встроены в весы. Поворачивая ручки весов, мы имеем возможность утяжелять область, отвечающую за разновесы, на массу необходимого разновеса.

Большую роль в истории аналитических научных и учебных лабораторий сыграли аналитические лабораторные демпферные весы марок ВЛР (весы лабораторные равноплечие). До сих пор во многих лабораториях они стоят на службе, несмотря на огромный выбор в продаже своих электронных собратьев. На рисунке представлена схема весов марки ВЛР-200 (весы лабораторные равноплечие с максимальной нагрузкой 200 г) (рис. 46).



46-а



46-б

Рис. 46. Внешний вид (46-а) и схема строения (46-б) весов лабораторных равноплечих модели ВЛР-200:

1 – основание; 2 – арретир; 3 – подвески; 4 – успокоитель колебания коромысла; 5 – ручка установки нулевого отсчета; 6 – рычаг изолира; 7 – серьги; 8 – тарировочные гайки; 9 – коромысло; 10 – регулировочные гайки; 11 – опорная призма; 12 – полая стойка; 13 – кожух; 14 – ручка гиревого механизма; 15 – ручка установки отсчета; 16 – экран; 17 – ручка механизма изолира; 18 – установочные ножки; 19 – стрелка; 20 – объектив; 21 – оптическая шкала; 22 – ручка; 23 – конденсор; 24 – осветитель²¹

²¹ Паспорт на весы лабораторные равноплечие модели ВЛР-200. – Павловск, 1981. – 15 с.

3. По виду уравнивающего устройства:

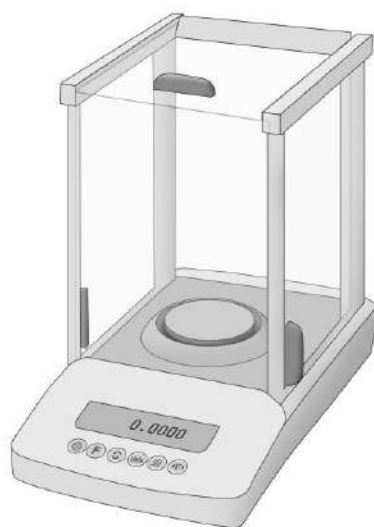
- механические;
- электромеханические;
- электронные.

Суть процесса взвешивания на механических весах сводится к сравнению массы взвешиваемого предмета с системой встроенных в конструкцию пружин и гирь, либо внешних гирь, которое выполняется с помощью индикатора, определяющего положение равновесия.

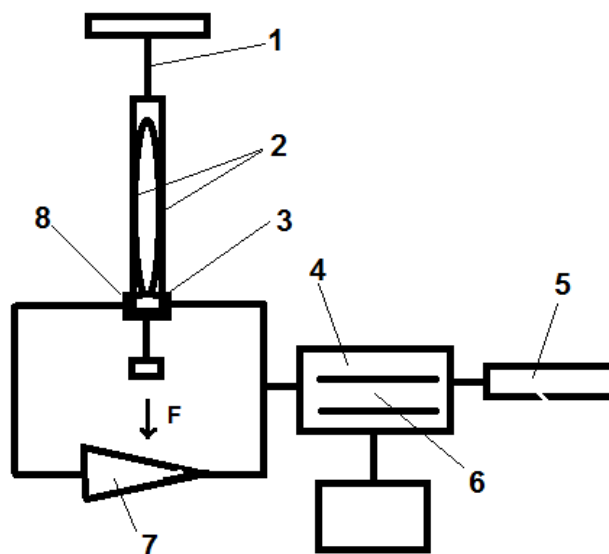
Взвешивание на электромеханических весах происходит как и в механических, благодаря взаимодействию системы рычагов и грузов, а отображение информации о взвешиваемом грузе с помощью электронного устройства.

Электронные аналитические весы (рис. 47) имеют иной принцип действия. Он основан на измерении силы, возникающей при нагружении платформы. Эта сила действует на измерительный датчик весов. Электрический сигнал с датчика обрабатывается электронными устройствами. В дальнейшем результат выдается на дисплей. Таким образом принцип действия весов основан на преобразовании изменений, возникающих от веса в первичном датчике в электрический сигнал. Важнейшим вопросом является тип первичного датчика. Различают три основных типа: виброчастотные (струнные), пьезокварцевые и тензиметрические. Действие первых основано на колебании натянутой струны. Однако такие датчики придают весам достаточно низкую точность, поэтому используются редко. Пьезокварцевые датчики действуют по принципу изменения частоты колебания кварцевого кристалла, связанного с упругим элементом под воздействием приложенной к нему силы. Самыми популярными считаются электронные весы с тензиметрическими датчиками. Действие такого типа датчика основано на преобразовании величины деформации упругих элементов в изменение электрического сопротивления. Преобразователем служит спираль из специального сплава, прикрепленная

к наиболее деформируемому участку. Тензодатчики самые надежные и точные устройства.



47-а



47-б

Рис. 47. Внешний вид (47-а) и схема строения (47-б) электронных аналитических весов с тензодатчиком: 1–пружина, 2–резонатор, 3–возбудитель колебаний, 4–микропроцессор, 5–дисплей, 6–счетчик, 7–усилитель, 8–приемник колебаний

Класс точности весов – важнейший критерий выбора прибора для лаборатории, от которого зависит надежность и достоверность результатов исследований.

3. По точности взвешивания весы подразделяют:

- весы специального класса точности (аналитические);
- весы высокого класса точности (лабораторные);
- весы среднего класса точности.

Здесь необходимо отметить некоторые характеристики:

Наибольший предел взвешивания (НПВ) – верхняя граница предела взвешивания, определяющая массу, измеряемую при однократном взвешивании;

Наименьший предел взвешивания (НмПВ) – нижняя граница предела взвешивания, определяется минимальным грузом, при однократном взве-

шивании которого относительная погрешность взвешивания не должна превышать допустимого значения;

Цена деления (d) – разность значений массы, соответствующих двум соседним отметкам шкалы весов с аналоговым отсчетным устройством, или значение массы, соответствующее дискретности отсчета цифровых весов.

Цена поверочного деления (e) – условная величина, выраженная в единицах массы, используемая при классификации весов и нормирования требований к ним.

Число поверочных делений (n) – значение НПВ/ e .

Предельно допустимая погрешность измерений определяется ценой поверочного деления. Обычно производитель гарантирует, что $d = e$. Чем ниже погрешность, тем выше точность весов.

Погрешность весов в диапазоне измерений не должна превышать пределов погрешности, приведенных в таблице (табл. 12)²².

Таблица 12

Пределы допускаемой погрешности

Интервалы взвешивания для весов класса точности			Пределы допускаемой погрешности	
Специального	Высокого	Среднего	При первичной поверке	В ходе эксплуатации
До 50000 e включительно	До 5000 e включительно	До 500 e включительно	$\pm 0,5 e$	$\pm 1,0 e$
Свыше 50000 e до 200000 e включительно	Свыше 5000 e до 20000 e включительно	Свыше 500 e до 2000 e включительно	$\pm 1,0 e$	$\pm 2,0 e$
Свыше 200000 e	Свыше 20000 e	Свыше 2000 e	$\pm 1,5 e$	$\pm 3,0 e$

В аналитической химии особое место занимают аналитические весы.

Аналитические весы – это разновидность лабораторных весов, которые используются при выполнении физических и химических анализов, в которых результаты, получаемые в процессе измерения массы предмета, требуется получать с особо высокой точностью (0,1 мг). В аналитических

²² ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 8 с.

весах в международной классификации, отношение наибольшей нагрузки к цене деления (разрешающая способность) превышает 100 000, при этом максимальное значение взвешивания на таком оборудовании не может превышать 50 кг.

Классификация методов гравиметрического анализа

Все многочисленные гравиметрические методы можно разделить на три большие группы:

1. Методы выделения. Основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого образца в свободном состоянии с последующим взвешиванием на аналитических весах. Например, определение массовой доли золы в пищевых продуктах или массовой доли сухих веществ (сухого остатка).

2. Методы отгонки. В основе метода лежит принцип количественной отгонки определяемого компонента в виде летучего соединения путем нагревания анализируемого образца или действия соответствующих реагентов.

Методы отгонки бывают *прямыми* и *косвенными*.

В *прямых методах отгонки* определяемый летучий компонент поглощают специфическим поглотителем и делают выводы из величины прироста массы, или определяемое вещество отгоняют из смеси и взвешивают образовавшийся отгон.

В *косвенных методах отгонки* определяемое вещество отгоняют из точной навески анализируемого образца. После окончания отгонки образец снова взвешивают. Массу определяемого вещества находят по разности масс образца до и после отгона определяемого вещества. В пищевой промышленности таким образом определяют массовую долю влаги в различных видах сырья (мука, сухое молоко, сгущенное молоко, сливочное масло, маргарин и др.) и готовых изделиях.

3. Методы осаждения. Являются наиболее применяемыми из гравиметрических методов. Они основаны на том, что определяемый компонент количественно осаждают химическими способами (т. е. при взаимодействии с подходящим реактивом-осадителем) в виде малорастворимого соединения.

Выделившийся осадок отделяют, промывают, высушивают, прокаливают (если нужно) и взвешивают. Например, для определения кальция в хлориде кальция исследуемую соль растворяют в воде, ионы кальция осаждают в виде карбоната кальция карбонатом аммония. Осадок отфильтровывают, высушивают, прокаливают. В результате прокаливания из карбоната кальция образуется оксид кальция, используя величину массы которого, рассчитывают массу исследуемого вещества.

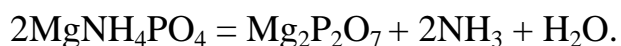
Важными понятиями в методах осаждения являются *осаждаемая и гравиметрическая формы*.

Понятия осаждаемой и гравиметрической форм и требования к ним

Еще одним примером применения метода осаждения может быть определение усвояемой растениями фосфорной кислоты в таком удобрении как суперфосфат. Метод основан на том, что фосфат-ионы из раствора осаждают смесью хлоридов магния, аммония и аммиака с образованием фосфата магния-аммония:



Образовавшийся осадок NH_4MgPO_4 (*осаждаемая форма*) прокаливают, получая пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (*гравиметрическая форма*):



О количестве фосфора в пересчете на P_2O_5 судят по массе образовавшегося пирофосфата магния, определяемой взвешиванием.

Таким образом, *осаждаемая форма* – соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, а *гравиметрическая фор-*

ма – соединение, масса которого служит аналитическим сигналом, в виде которого взвешивают. Состав гравиметрической формы может как отличаться от состава осаждаемой формы, так и быть идентичным. Например, при определении бария в виде сульфата обе формы имеют один и тот же состав, а при осаждении бария в виде карбоната – осаждаемая форма – карбонат бария, гравиметрическая – BaO, так как при прокаливании карбонат бария разлагается до оксида.

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

- 1) осаждаемая форма должна быть практически нерастворимой (количество неосажденного компонента должно составлять не более 10^{-6} моль/л);
- 2) образующийся осадок должен быть по возможности крупнокристаллическим и хорошо отделяться от раствора;
- 3) поглощать как можно меньше загрязняющих веществ или хорошо отмываться;
- 4) достаточно легко и полностью переходить в гравиметрическую форму.

Требования, предъявляемые к гравиметрической форме:

- 1) гравиметрическая форма должна представлять устойчивое стехиометрическое соединение известного состава;
- 2) желательно, чтобы молярная масса гравиметрической формы превышала молярную массу определяемого вещества: в этом случае погрешности взвешивания будут минимально сказываться на результатах анализа.

Техника гравиметрического анализа. Выбор оптимальных условий выполнения гравиметрического определения

В общем виде проведение гравиметрического анализа методом осаждения представлено следующими операциями:

- взятие навески исследуемого вещества для анализа;
- перенесение навески в емкость для растворения;

- растворение навески;
- осаждение;
- фильтрование и промывание осадка;
- высушивание и прокаливание осадка;
- обработка результатов анализа.

Остановимся на каждой из них подробнее.

1. Взятие навески для анализа. *Навеской* называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. Выбор навески не должен носить случайный характер, так как от величины навески зависят как метрологические характеристики анализа, так и особенности работы аналитика. Чем больше навеска, тем выше и относительная точность определения. Однако работа с большой навеской технически затрудняет проведение анализа (большой осадок трудно отфильтровать, промыть и прокалить, анализ становится продолжительнее). При слишком маленькой навеске значительно снижается точность определения за счет ошибок взвешивания и т. д. Таким образом, перед анализом следует рассчитать величину навески. Критерием выбора навески может служить масса осаждаемой формы (табл. 13).

Таблица 13

Масса осаждаемой формы для разных типов осадков

Тип осадка	Молярная масса, г/моль	Масса осадка, г
Аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	до ≈ 100	0,07–0,10
Легкий, кристаллический (CaCO_3)	≈ 100	0,10–0,15
Тяжелый, кристаллический (BaCO_3)	≈ 200	0,2–0,4
Очень тяжелый кристаллический (PbSO_4)	≈ 300	0,5

Кристаллические осадки характеризуются небольшим объемом, аморфные – большим, соответственно, и навески веществ должны быть разными. Чем меньше массовая доля определяемого вещества в пробе, тем больше должна быть навеска. Минимальная навеска, которую можно взвешивать на обычных аналитических весах, не должна быть меньше 0,2 г.

Точное взятие навески играет решающую роль в количественном анализе.

Для взятия навесок твердых веществ пользуются тиглями, бюксами, часовыми стеклами (рис. 48).



Рис. 48. Посуда для взвешивания твердых веществ:
1 – тигель; 2 – бюкс; 3 – часовое стекло

Для взвешивания жидких веществ используют капельницы, маленькие колбы вместительностью 1–2 мл, желатиновые капсулы, подвесные пипетки с пришлифованными кранами.

Для взятия навесок легко летучих веществ применяют тонкостенные ампулы, из которых перед заполнением удаляют воздух.

2. Перенесение навески в емкость для растворения. Взвешенный бюкс с навеской твердого вещества осторожно снимают с весов и переносят содержимое бюкса в стакан или колбу. Затем остатки навески в бюксе смачивают и смывают дистиллированной водой из промывалки в ту же емкость. Для навески жидкости чаще всего применяют специальные пипетки с краном. При перенесении навески жидких веществ открывают кран пипетки и осторожно выливают его содержимое в стакан, после чего пипетку с остатком пробы снова взвешивают. Масса навески определяется разностью масс пипетки с навеской и с остатком вещества. При взятии навески легко летучих веществ используют следующий способ: взвешивают колбу с пробкой, в которой будет растворяться проба; прибавляют небольшую часть пробы пипеткой, закрывают колбу пробкой и снова взвешивают. Масса навески определяется разностью массы колбы с пробой и без нее.

3. Растворение навески. Во многих случаях растворение веществ не требует дополнительных условий. Однако встречаются вещества, растворимые при слабом нагревании. Для растворения при нагревании навеску помещают в химический стакан, который накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вниз), или в колбу со вставленной в нее стеклянной воронкой для конденсации паров и нагревают на водяной (или воздушной) бане.

Часто растворение ведут в фарфоровых чашках, которые накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной вниз), стекло при этом помещают не непосредственно на чашку, а на стеклянный треугольник.

Растворение в кислотах (разбавленных и/или концентрированных) выполняют под тягой!

4. Осаждение. Выбор и количество осадителя. Стадия осаждения является одной из наиболее важных в гравиметрическом анализе. От качества, формы, структуры и степени чистоты получаемых осадков в значительной степени зависят точность и надежность результатов анализа. В свою очередь, структура и свойства образующихся осадков зависят от множества факторов: их растворимости, концентрации осаждаемого вещества, осадителя, скорости осаждения, pH среды и т. д. Важное значение имеет также правильный выбор осадителя-реагента. Его делают, исходя из требований к осаждаемой и гравиметрической формам осадка, с учетом следующих соображений:

а) осадитель должен быть таким, чтобы растворимость образующегося осадка не превышала 10^{-7} – 10^{-8} моль/л и при этом была как можно меньше;

б) желательно, чтобы осадитель был летучим веществом;

Опыт показывает, что при выделении осадка из раствора он всегда увлекает за собой растворенные посторонние вещества или ионы, в том числе и ионы осадителя. От этих примесей осадок приходится отмывать, и это не всегда удается сделать полностью. Но из-за летучести оставшаяся

при промывании часть осадителя легко удаляется при прокаливании и не становится причиной ошибки анализа, поэтому часто для осаждения применяют соединения аммония: гидроксид, карбонат, оксалат и т. д.

в) осадитель должен быть специфическим, то есть осаждать только определяемый ион.

При выполнении большинства анализов определяемый ион приходится осаждать в присутствии ряда других ионов. Заметим, что специфический осадитель удается найти не всегда, поэтому проводят маскировку мешающих определению ионов, то есть связывают их в достаточно прочные комплексы, не осаждаемые выбранным реактивом-осадителем. Известны и другие способы удаления мешающих ионов из раствора.

Для уменьшения потерь от растворимости осадка в гравиметрии к анализируемому раствору добавляют избыток осадителя. *Обычно осадителя берут в 1,5 раза больше, чем рассчитано по уравнению реакции.* Иногда, если это необходимо, прибавляют значительно большее (в 2–3 раза) количество осадителя. Однако слишком большой избыток осадителя вреден, так как он вызывает не понижение, а наоборот – повышение растворимости осадка. Причиной этого может быть образование растворимых комплексных соединений или кислых солей, амфотерность осаждаемого соединения (гидроксида), «солевой эффект» (вследствие возрастания ионной силы раствора) и т. д. Этот расчет ориентировочный, поэтому полученное значение объема округляют до одной-двух значащих цифр. Рассчитанный объем раствора осадителя отмеривают с точностью до 0,1–0,2 см³.

В зависимости от индивидуальных свойств анализируемых веществ и условий осаждения процесс образования осадка может идти двумя путями, которые приводят к образованию либо кристаллического, либо аморфного осадка. В гравиметрии отдают предпочтение крупнокристаллическим осадкам. Прежде, чем указать условия выпадения крупнокристаллических

осадков, рассмотрим в общих чертах процесс образования осадка (твердой фазы) в целом.

Механизм образования кристаллических и аморфных осадков. Процесс образования осадка (твердой фазы) в растворе очень сложен. Сначала почти всегда наблюдается так называемый *индукционный период*, который длится от момента смешения растворов анализируемого вещества и осадителя до появления видимого осадка. Индукционный период может быть очень большим (например, при осаждении BaSO_4) или совсем непродолжительным (при образовании AgCl). Наличие этого периода объясняется тем, что образование осадка проходит ряд стадий. По мере прибавления в анализируемый раствор реактива-осадителя наступает момент, когда произведение концентраций ионов осаждаемого соединения превысит ПР осадка, и образуется осадок малорастворимого соединения сначала в виде *зародышевых (первичных) кристаллов*.

Для образования таких кристаллов:

а) в растворе должно столкнуться в определенном соотношении и при определенном расположении довольно большое число реагирующих ионов;

б) гидратная (сольватная) оболочка ионов должна быть разрушена.

На стадии образования первичных кристаллов еще не наблюдается видимого выпадения вещества в осадок, т. к. сами эти кристаллы, а также их *агрегаты* (агрегация – процесс соединения зародышевых кристаллов в более крупные, состоящие из десятков, сотен молекул) имеют очень малый размер, поэтому эта стадия формирования осадка соответствует существованию *коллоидных систем*. Затем первичные кристаллы (или их агрегаты) образуют более крупные частицы и выпадают в осадок. Этот процесс в зависимости от индивидуальных свойств анализируемых веществ может идти двумя путями, определяющими форму осадка, то есть его образование в виде кристаллов или в аморфном состоянии.

Если растворимость осадка не слишком мала, то образуется кристаллический осадок. При медленном прибавлении в раствор новых порций осадителя не появляются новые центры кристаллизации (первичные кристаллы) или новые агрегаты. Раствор некоторое время остается в пересыщенном состоянии. Выделение вещества из этого пересыщенного раствора происходит преимущественно на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут. Кроме того, первичный осадок непрерывно растворяется и по достижении границы пересыщения вновь выпадает. Это ведет к растворению мелких и росту крупных кристаллов. В конечном итоге получается кристаллический осадок, состоящий из сравнительно небольшого числа относительно крупных кристаллов.

Если растворимость осадка мала, то образуется аморфный осадок. Прибавление каждой новой порции осадителя вызывает быстрое возникновение в растворе огромного количества мельчайших зародышевых кристаллов, которые растут уже не вследствие отложения на их поверхности соответствующего вещества, а в результате их соединения в более крупные агрегаты, оседающие под влиянием силы тяжести на дно сосуда. Происходит *коагуляция первоначально образующегося коллоидного раствора*, образуется аморфный осадок.

Оптимальные условия получения кристаллических осадков. Для получения крупнокристаллических осадков необходимо в процессе осаждения повышать растворимость осадка и понижать концентрации осаждаемого и осаждающих ионов.

Для повышения растворимости (S) осадков в процессе осаждения:

а) обычно повышают температуру: ведут осаждение из горячего анализируемого раствора, иногда нагревают и раствор осадителя, но осадок отфильтровывают только после охлаждения раствора;

б) добавляют в раствор вещества, повышающие растворимость осадков.

Заметим, что после того, как осадок сформируется, растворимость понижают, иначе осаждение будет неполным. Например, при осаждении сульфата бария прибавляют раствор соляной кислоты, которая повышает его растворимость вследствие образования ионов (растворение осадка). К концу осаждения эту повышенную растворимость BaSO_4 снова понижают, прибавляя небольшой избыток осадителя.

Для понижения концентрации реагирующих ионов при формировании осадка:

а) ведут осаждение из разбавленного анализируемого раствора разбавленным раствором осадителя;

б) раствор с осадком непрерывно перемешивают;

Перемешивание способствует снижению высоких местных (локальных) концентраций осадителя и увеличению скорости растворения первичного осадка. Число зародышевых кристаллов при этом уменьшается, и создаются условия для роста крупных кристаллов.

в) осадитель добавляют очень медленно, по каплям (особенно в начале осаждения);

При медленном осаждении (наряду с одновременным тщательным перемешиванием анализируемого раствора) обеспечивается равномерное распределение и малая концентрация осадителя во всем объеме раствора. Вследствие этого степень пересыщения невелика, и первичных центров кристаллизации появляется сравнительно немного. Образующиеся первичные кристаллы успевают правильно ориентироваться по отношению друг к другу (*ориентация* – расположение частиц осадка в процессе агрегации в *строго* определенном порядке). Дальнейшее прибавление новых порций осадителя приводит не столько к возникновению новых центров кристаллизации, сколько к увеличению размеров уже образовавшихся центров и к получению крупнокристаллических осадков. Чем больше скорость образования осадка, тем быстрее нарушается правильная ориентация при

кристаллизации. При быстром осаждении сразу появляется много зародышевых, а затем мелких кристаллов.

г) иногда связывают осаждаемый ион в комплексное соединение средней прочности;

Достаточно низкая концентрация осаждаемого иона в растворе создается за счет частичной диссоциации комплексного соединения. При добавлении осадителя концентрация осаждаемого иона понижается из-за образования осадка, а, следовательно, будет смещаться равновесие ионизации комплекса. В раствор переходят новые ионы осаждаемого вещества, но их концентрация все время будет оставаться низкой.

д) применяют возникающие реагенты.

В раствор добавляют не осадитель, а вещество, которое, вступая в какую-либо реакцию, образует этот осадитель. Необходимым условием является медленное протекание такой реакции, в результате чего ион осадителя постепенно, очень маленькими порциями «возникает» (образуется) в исследуемом растворе. Его концентрация всегда остается низкой, что способствует понижению относительного пересыщения раствора. Например, существуют реагенты, которые претерпевают в растворе медленный гидролиз с выделением собственно осадителя. К таким реагентам относятся некоторые сложные эфиры: триэтилфосфат, диметилфосфат, метилоксалат, этилоксалат и т. д. Один из них, диметилсульфат, применяют для гравиметрического определения ионов Ba^{2+} . Ионы Ba^{2+} осаждаются H_2SO_4 , образующейся в результате медленного гидролиза диметилсульфата. *Такой метод называется методом возникающих реагентов.* Процесс осаждения с помощью возникающих реагентов называют *также процессом осаждения из гомогенного раствора.*

Оптимальные условия получения аморфных осадков. Первым условием при получении аморфных осадков является следующее: их необходимо осаждать из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя. Таким способом они получаются гораздо более

плотными, с меньшей поверхностью, быстрее оседают и легче отмываются от примесей. Другие условия получения аморфных осадков обусловлены особенностями их образования. Ранее уже было отмечено, что в результате соединения первичных кристаллов в более крупные агрегаты происходит коагуляция коллоидного раствора, выпадает аморфный осадок. Очевидно, что при получении такого осадка наиболее важно создать условия, способствующие быстрому протеканию именно этого процесса. Они определяются необходимостью устранить влияние двух основных факторов, препятствующих коагуляции коллоидных частиц и укрупнению частиц коллоидных осадков. Первым фактором, мешающим сцеплению коллоидных частиц друг с другом, является наличие у них одноименных электрических зарядов, между которыми действуют силы электростатического отталкивания (эти заряды возникают в результате адсорбции коллоидными частицами ионов из раствора). Для того, чтобы устранить его негативное влияние, осаждение аморфных осадков ведут в присутствии подходящего *электролита-коагулянта*. Заряд иона этого электролита всегда противоположен знаку заряда частиц, поэтому ионы электролита-коагулянта, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, нейтрализуют их заряд и дают им возможность соединяться в агрегаты. В качестве электролитов-коагулянтов в гравиметрии обычно применяют различные соли аммония или кислоты.

Другим фактором, препятствующим сцеплению коллоидных частиц, является адсорбция ими молекул растворителя – сольватация коллоидных частиц (если растворителем является вода, то говорят о гидратации коллоидных частиц). Сольватные оболочки мешают коллоидным частицам достаточно близко подойти друг к другу и объединиться в более крупные агрегаты.

Разрушение сольватных оболочек достигается двумя путями:

а) прибавлением раствора электролита-коагулянта *высокой* концентрации;

б) повышением температуры раствора, из которого ведут осаждение.

Старение (созревание) осадков. Под старением осадка понимают все необратимые структурные изменения, происходящие в осадке при его выдерживании в течение различного времени под маточным раствором. *Маточный раствор* – раствор над осадком после завершения стадии осаждения.

Для кристаллических осадков старение – очень важная стадия, длящаяся несколько часов. Когда осадок находится под маточным раствором, происходит ряд процессов, приводящих к укрупнению и совершенствованию кристаллов, получению их в чистой, практически свободной от примесей форме. Причиной укрупнения кристаллов является более высокая растворимость очень мелких кристаллов вещества по сравнению с растворимостью более крупных кристаллов. Подобное увеличение растворимости с уменьшением размеров кристаллов объясняется поверхностным натяжением, стремящимся возможно сильнее уменьшить поверхность соприкосновения раствора с осадком. В результате мелкие кристаллы растворяются, затем растворенное вещество отлагается на поверхности крупных кристаллов, и последние постепенно растут. Этот процесс ускоряется при повышении температуры и перемешивании раствора.

При старении кристаллического осадка происходит также совершенствование формы кристаллов. Причиной этого является то, что при выдерживании осадка под маточным раствором между ними устанавливается динамическое равновесие. Одни ионы переходят в раствор с поверхности осадка, другие – осаждаются на поверхности кристаллов осадка. Ионы кристаллической решетки, находящиеся на «несовершенных» местах поверхности осадка, переходят в раствор и затем осаждаются в узлах более «совершенного» кристалла. Происходит *перекристаллизация осадка*. Совершенствование формы кристаллов способствует повышению чистоты осадка.

Аморфные осадки не выдерживают под маточным раствором (не оставляют для созревания). Оставлять аморфные осадки в соприкосновении с раствором *вредно*, так как они:

а) даже при длительном выдерживании сохраняют студенистый вид и очень большую поверхность и поэтому сильно загрязняются ионами, адсорбированными из раствора;

б) нередко при старении переходят в другие, менее растворимые, модификации.

Аморфные осадки после осаждения *сразу же!* подвергают дальнейшим операциям: переносят на фильтр и промывают.

Техника осаждения. Обычно осаждение ведут в том же сосуде (химическом стакане), в котором проводилось растворение пробы. Осаждение кристаллических и аморфных осадков проводят с учетом условий, перечисленных в табл. 14. Осадки получают при нагревании растворов одного или обоих реагирующих веществ. При этом не следует нагревать до кипения, так как может произойти потеря вещества вследствие разбрызгивания. Осадитель обычно добавляют из бюретки или пипетки, а также из химического стакана с помощью стеклянной палочки. (Заметим, что на одном конце стеклянной палочки должно быть узкое резиновое кольцо, плотно прилегающее к ней. Во время осаждения палочку опускают в стакан именно этим концом). При добавлении осадителя всегда стремятся к тому, чтобы его раствор стекал по внутренней стенке стакана или по стеклянной палочке, а не падал каплями в середину стакана, что может привести к разбрызгиванию.

Для осаждения кристаллических осадков пользуются разбавленными растворами осадителя, поэтому отмеренный объем (или отвешенное количество) осадителя разбавляют водой примерно до 50 мл. Для осаждения аморфных осадков пользуются концентрированными растворами осадителя, поэтому отмеренный объем осадителя разбавляют водой только до 5 мл. Во время осаждения раствор перемешивают стеклянной палочкой,

следуя за тем, чтобы палочка касалась дна и стенок стакана, но не царапала стекло. Каждый раз, когда палочку вынимают из стакана, ее следует промывать дистиллированной водой над стаканом. После добавления рассчитанного количества осадителя всегда проверяют полноту осаждения. Для этого дают осадку собраться на дне стакана и, когда жидкость над стаканом посветлеет, добавляют несколько капель (обычно 2–3) раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения. Осажденный кристаллический осадок оставляют на некоторое время (1–6 часов, иногда до следующего дня) для созревания. Когда заканчивается осаждение аморфного осадка, в стакан прибавляют 100–150 мл горячей дистиллированной воды и быстро фильтруют, а затем промывают.

Таблица 14

Оптимальные условия получения кристаллических и аморфных осадков

Критерий сравнения	Получение кристаллического осадка	Получение аморфного осадка
1	2	3
Температурный режим	Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя в присутствии коагулянта
Концентрации растворов осадителя и осаждаемого компонента	Осаждение ведут из достаточно разбавленного исследуемого раствора разбавленным раствором осадителя	Осаждение ведут из достаточно концентрированного раствора концентрированным раствором осадителя
Скорость прибавления осадителя	Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании	Допускается любая скорость
Созревание осадка	Требуется оставлять на созревание	Нельзя оставлять на созревание

5. Фильтрование. После перевода определяемого компонента в осадок последний отделяют от маточного раствора фильтрованием. Перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают для уменьшения растворимости осадка. Осадки отфильтровывают:

а) через стеклянные фильтры (фильтры Шотта, стеклянные фильтрующие тигли), которые представляют собой небольшие стеклянные со-

суды с впаянной внутри пористой стеклянной пластиной и применяются для отфильтровывания крупнокристаллических осадков;

б) тигли Гуча (в них фильтром является слой волокнистого асбеста, помещаемый на сетчатое дно тигля);

в) фарфоровые тигли с пористым дном (в отличие от стеклянных тиглей они выдерживают нагревание до очень высокой температуры);

г) бумажные беззольные фильтры (эти фильтры применяют при фильтровании мелкокристаллических и аморфных осадков).

Беззольные бумажные фильтры сгорают почти полностью. Масса остающейся при этом золы обычно составляет не более 0,0001 г (т. е. за пределом точности взвешивания на аналитических весах). Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее значение вычитают из массы осадка. Беззольные фильтры различаются по диаметру (6, 7, 9 и 11 см) и по плотности (пористости) фильтровальной бумаги. Различие по плотности определяется по цвету бумажной ленты, которой оклеивают упаковку готовых фильтров. Приняты следующие условные обозначения:

– розовая (или черная) лента – быстрофильтрующие фильтры (диаметр пор ~ 10 нм);

– белая лента – бумага средней проницаемости (диаметр пор ~ 3 нм);

– синяя лента – «баритовые» плотные фильтры (диаметр пор ~ 1 –2,5 нм), предназначенные для фильтрования мелкозернистых осадков;

– желтая лента – обезжиренные фильтры.

Аморфные осадки фильтруют через фильтры малой плотности (красная или черная лента), кристаллические – средней и большой плотности (белая или синяя лента).

При выполнении процесса фильтрования учитывают следующие правила:

1. Выбирая размер фильтра, руководствуются не объемом фильтруемой жидкости, а количеством осадка. Осадок не должен занимать больше

1/3–1/2 фильтра, иначе его будет невозможно хорошо промыть. Не следует брать и фильтры слишком больших размеров.

2. Размер воронки подбирают так, чтобы края фильтра были на 5–15 мм ниже края воронки.

3. До фильтрования фильтр смачивают дистиллированной водой и (*осторожно!*) прижимают (прилаживают, подгоняют) к воронке так, чтобы между ними не было пузырьков воздуха.

4. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, подставив под нее стакан для слива так, чтобы скошенный конец трубки воронки касался стенки стакана (рис. 49). Этим предотвращают разбрызгивание жидкости при фильтровании.

5. До начала фильтрования носик стакана с осадком полезно слегка потереть пальцем с наружной стороны. Благодаря этому простому приему он не будет смачиваться водой, и капли фильтруемой жидкости не будут стекать по внешней стенке стакана.

6. Фильтрование проводят следующим образом. Стеклянную палочку, которой перемешивали раствор в процессе осаждения, вынимают из стакана и держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки (с резиновым наконечником) должен подходить к фильтру, не касаясь бумаги, близко от той части фильтра, где он сложен втрое. Затем правой рукой берут стакан с осадком, прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость на фильтр (рис. 49). По мере наполнения фильтра палочку поднимают так, чтобы она не касалась жидкости. *Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев, только на 2/3* (т. е. уровень жидкости должен быть не меньше, чем на 5 мм ниже края фильтра). Налив жидкость на фильтр, медленно приводят стакан в вертикальное положение, ведя его носик по стеклянной палочке кверху (этим предотвращается стекание последней капли жидкости по внешней стенке стакана). При фильтровании стеклянная палочка должна находиться либо над фильтром, либо в стакане. Класть палочку на стол *нельзя!*, так как

при этом будут потеряны оставшиеся на ней частицы осадка. Фильтрование продолжают до тех пор, пока еще можно сливать жидкость с осадка, затем, убедившись в прозрачности фильтрата, осадок промывают.

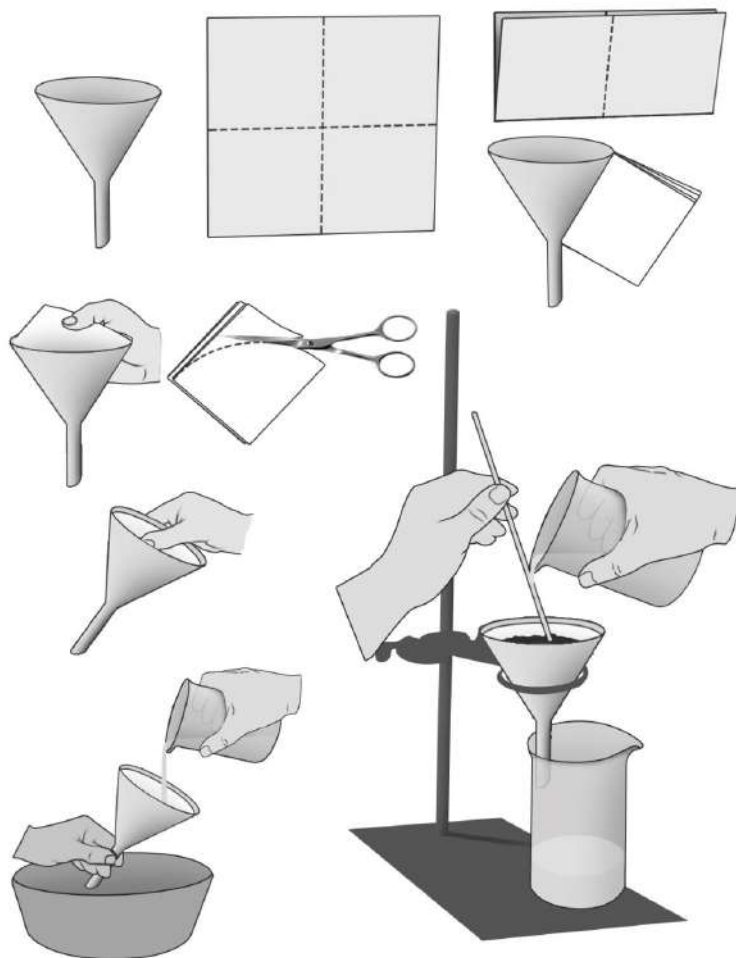


Рис. 49. Процесс изготовления фильтра для фильтрования и фильтрование

Промывание осадков. Промывание осадков необходимо для удаления адсорбированных на поверхности осадка примесей, а также маточного раствора, пропитывающего осадок. Кроме того, при промывании удаляются такие соли, которые не улетучиваются при прокаливании.

6. Высушивание и прокаливание. После проведения операции фильтрования воронку с осадком накрывают фильтровальной бумагой, сгибая края бумаги и плотно прижимая к внешней стороне воронки. По-

лучаемая «крышечка» предохраняет осадок от загрязнения в ходе высушивания.

Воронку с фильтром помещают в термостат (рис. 50), где высушивают при температуре, которая рекомендована методикой анализа.

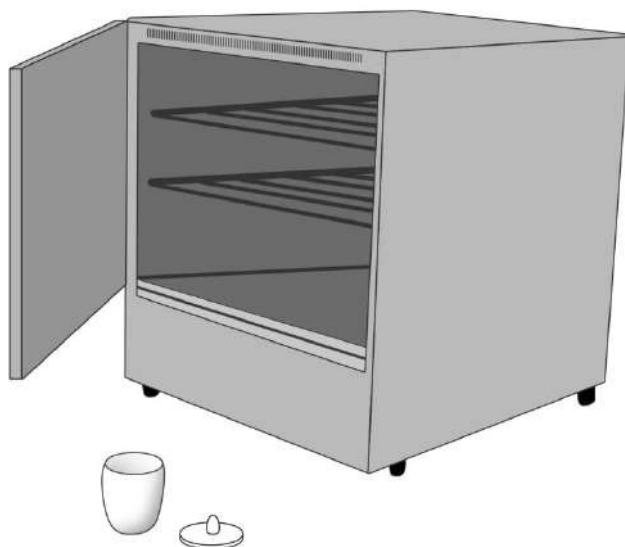


Рис. 50. Термостат

Высушивание проводят до такого состояния, чтобы при попытке приподнять фильтр из воронки, он хорошо вынимался, и не было признаков прилипания влажного фильтра к стеклу воронки. Однако пересушивать фильтр тоже не стоит, так как пересушенный фильтр становится ломким, и при его складывании, чтобы перенести в тигель, он может рассыпаться, и произойдет потеря осадка с отломившимися кусочками фильтра. Допускается легкая влажность фильтра.

После высушивания фильтра с осадком его вынимают и переносят в тигель. Для этого его сворачивают следующим образом (рис. 51). Осадок оказывается внутри фильтра.

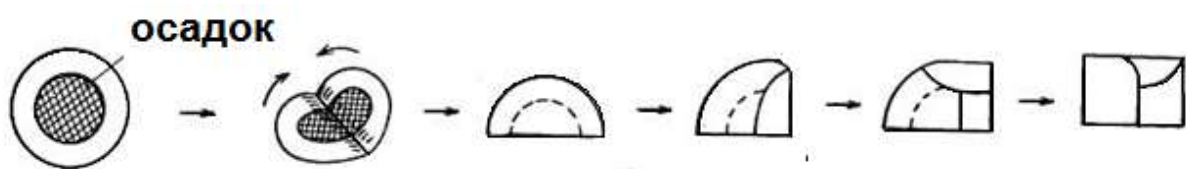


Рис. 51. Схема сворачивания фильтра для помещения его в тигель

Прокаливание осадков производят в предварительно прокаленном и доведенном до постоянной массы тигле. Предварительное прокаливание тигля до постоянной массы следует проводить в тех же условиях, что и потом с осадком. Пустой чистый тигель помещают в нагретую муфельную печь (рис. 52), через некоторое время вынимают тигельными щипцами и переносят в эксикатор (рис. 53), где он должен охладиться до комнатной температуры. После охлаждения взвешивают и снова прокаливают. Операцию прокаливания повторяют до того момента, когда разница в массе тигля между двумя последовательными прокаливаниями не превышает 0,0002 г.

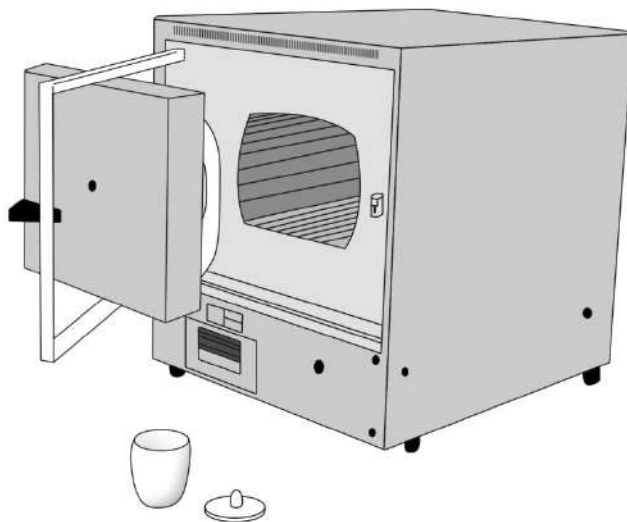


Рис. 52. Муфельная печь

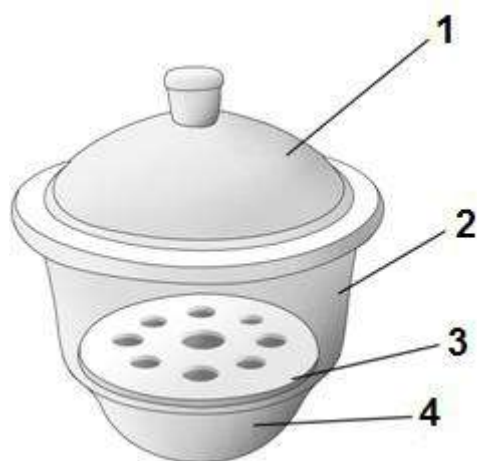


Рис. 53. Эксикатор:

1 – крышка; 2 – корпус; 3 – вставка; 4 – чашка для поглотителя

Перед операцией прокаливания желательно произвести операцию обугливания. Необходимость ее проведения определяется тем, что в условиях недостатка кислорода при прокаливании (дверца муфельной печи, как правило, закрыта, и доступ кислорода ограничен) идут побочные реакции, в результате которых могут образоваться незапланированные продукты реакции, и мы не сможем произвести точные расчеты. Например, при сгорании фильтровальной бумаги в недостатке кислорода образуется не CO_2 , а углерод, который, будучи восстановителем, может восстанавливать продукты реакции.

Обугливание проводят на пламени горелки, поместив тигель в фарфоровый треугольник (рис. 54).

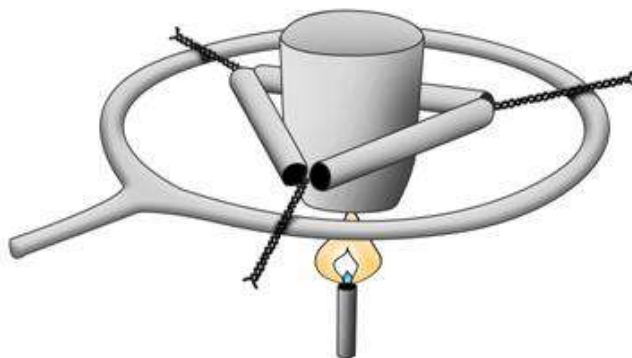


Рис. 54. Прокаливание тигля на горелке

Следует следить за тем, чтобы фильтр не загорался. Если фильтр загорелся, то горелку отставляют, а пламя в тигле прикрывают фарфоровой пластинкой для прекращения поступления воздуха.

Обугливание считается завершенным тогда, когда перестает выделяться дым. После завершения обугливания тигель переносят тигельными щипцами в муфельную печь.

Прокаливание тигля с осадком проводят до постоянной массы по такой же схеме, как и тигель без осадка. Время прокаливания указано в методиках анализа конкретных веществ.

После завершения прокаливания тигель с осадком переносят в эксикатор для остывания. Взвешивают после остывания до комнатной температуры.

7. Обработка результатов гравиметрического анализа. *Пример гравиметрического определения см. вкладку 1 лабораторного практикума.*

Преимущества и недостатки гравиметрического анализа

Гравиметрические методы анализа разрешают с относительно высокой точностью определять в данном образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных компонентов или (если дан раствор) концентрацию их в растворе. Гравиметрический анализ пригоден для определения многих металлов (катионов) и неметаллов (анионов), составных частей сплавов, руд, силикатов, органических соединений и т. д.

Важным недостатком является продолжительность во времени определения, которое намного превышает продолжительность определений, выполняемых с помощью титриметрических методов. По этой причине гравиметрический анализ утратил свое предшествующее значение, на практике его часто заменяют современными экспрессными химическими и физико-химическими методами.

Однако гравиметрические методы, которые характеризуются высокой точностью, полностью сохранили свое значение при арбитражных

анализах и широко используются в научно-исследовательских работах для сравнения с аналитическими данными, полученными разными методами. С помощью гравиметрического анализа определения проводят с точностью до 0,01–0,005 %, что превышает точность титриметрических методов

Самостоятельная работа по теме:

«Гравиметрический анализ»

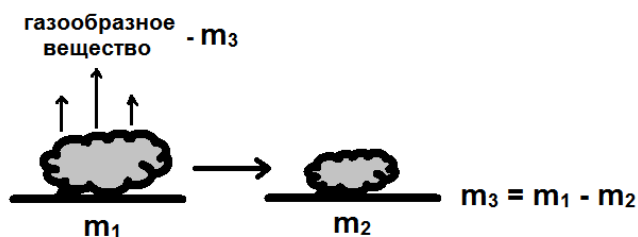


1. Дайте определение понятию «гравиметрия».
2. Чем отличаются методы отгонки и осаждения?
3. Перечислите основные этапы гравиметрического определения путем осаждения?
4. Могут ли иметь гравиметрическая и осаждаемая форма один и тот же состав? Приведите примеры.

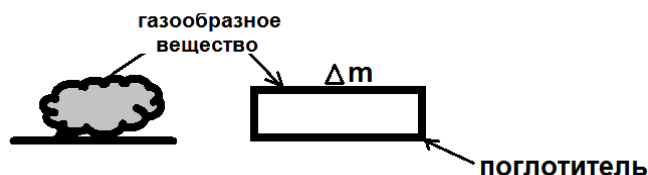
5. Три подружки Вероника, Алла и Виктория определяли содержание Ва в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все девочки взяли навески одинаковой массы, количественно перенесли в химические стаканы и разбавили водой. Вероника использовала стакан вместимостью 150 мл, Алла и Виктория – 250 мл. Алла решила, что для осаждения ионов бария из раствора достаточно 50 % количества осадителя (H_2SO_4) по отношению к осаждаемому аналиту, Виктория взяла эквивалентное количество H_2SO_4 , а Вероника полуторный избыток. Раствор осадителя прилили к осаждаемому веществу. Прозвенел звонок и девочки радостно убежали, оставив осадки BaSO_4 на созревание до следующего занятия. Придя в следующий раз, девочки испугались, так как забыли подписать стаканы и не знали, где чей. Помогите Веронике, Алле и Вике определить, где чей стакан.

6. Зарисуйте схемы в тетрадь и распределите между ними заголовки «косвенный метод отгонки», «прямой метод отгонки» и «метод осаждения».

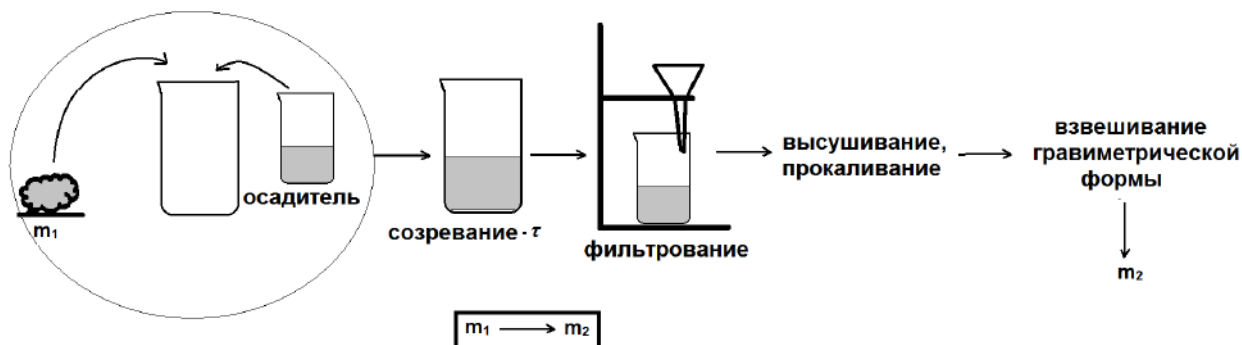
1. ...



2. ...



3. ...



Ответ обоснуйте.

7. Рассчитайте минимальную массу навески лекарственного препарата пираретама, необходимую для определения содержания летучих веществ косвенным методом отгонки с относительной ошибкой не более $\pm 0,2\%$ и $\pm 8\%$, если потеря массы при высушивании составляет около $0,5\%$. (Ответ: 20 г (ошибка $\pm 0,2\%$); и 1 г (ошибка $\pm 8\%$)).

8. При растворении 0,6000 г технического кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и при взаимодействии с избытком нитрата серебра образовалось 1,440 г хлорида серебра. Вычислите содержание бария в кристаллогидрате. (Ответ: 25,00 %).

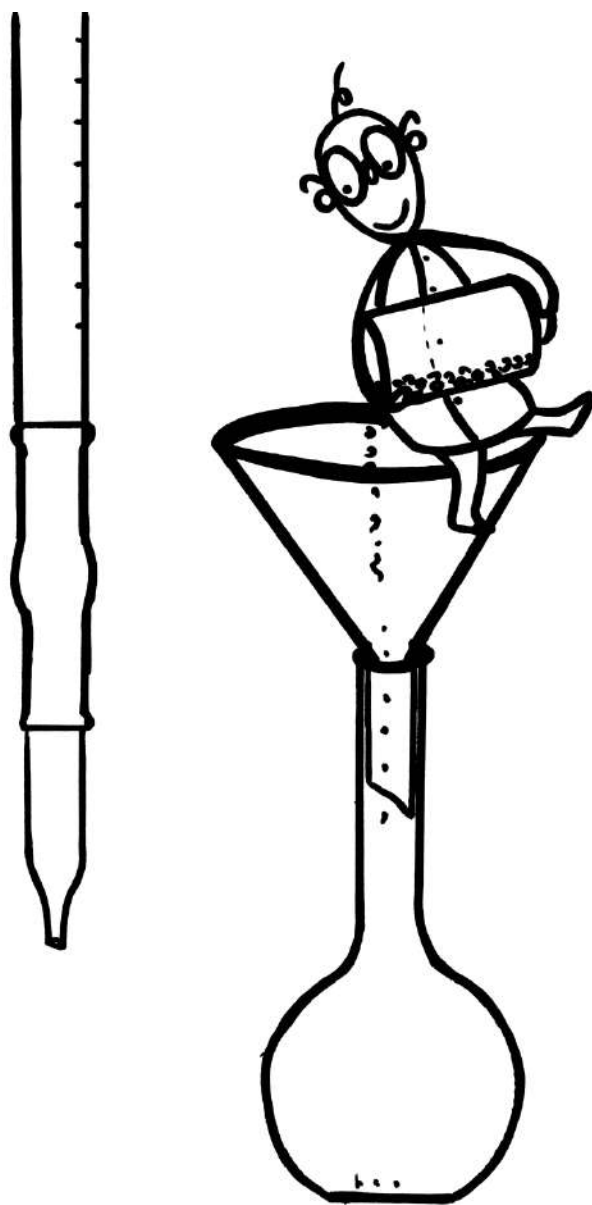
9. Кусочек серебряной монеты массой 0,2000 г после растворения дает с избытком хлорида натрия осадок хлорида серебра массой 0,2393 г. Вычислите содержание серебра в монете. (*Ответ:* 90,10 %).

10. Рассчитайте минимальную массу железа (III) необходимого для его гравиметрического определения в препарате железа в виде Fe_2O_3 с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма – объемистый аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (*Ответ:* 0,0699 г).

11. Найдите стехиометрический и двухкратный объем раствора осадителя – 1,2 %-го раствора HCl , необходимый для осаждения ионов серебра в виде хлорида серебра из раствора, содержащего около 0,15 г Ag^+ . Плотность раствора осадителя принять равной 1 г/мл. (*Ответ:* 4,23 мл; 8,46 мл).

12. Катионы магния Mg^{2+} осадили из раствора в виде магнийаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Осадок промыли 100 мл 0,01 М раствора аммиака. Определите массу катионов магния, перешедших в раствор при промывании раствором аммиака. $\text{PP}(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ принять равным $2,5 \cdot 10^{-13}$. Изменением растворимости магнийаммонийфосфата в воде за счет присутствия аммиака пренебречь. (*Ответ:* 0,00015 г).

ЛЕКЦИЯ 18. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



История и принцип метода

Титриметрический анализ (титриметрия) – метод количественного анализа, который основан на измерении объема раствора с точно известной концентрацией, расходуемого на реакцию с определяемым веществом. Это важнейший из химических методов анализа. Он возник в XVIII в. как эмпирический способ проверки качества различных материалов, например, уксуса, соды, отбеливающих растворов. На рубеже XVIII и XIX вв. были изобретены бюретки и пипетки (Ф. Декрузиль). Особое значение имели труды Ж. Гей-Люссака, который ввел основные термины этого метода: *титрование*, *титрант* и др., происходящие от слова «титр». Во времена Гей-Люссака результаты анализа вычисляли именно с помощью титров. Однако со временем большое значение в титриметрическом анализе приобрели и другие способы выражения концентрации, например, молярная концентрация эквивалента. В фармакопейных статьях, описывающих исследование лекарственных субстанций с помощью методик титриметрического анализа, часто используется титр по определяемому веществу.

Первые работы по кислотно-основному, осадительному, окислительно-восстановительному и комплексонометрическому титрованию, созданные сугубо для практических нужд, многими известными химиками были встречены с недоверием. Великий Й. Я. Берцелиус, столько сделавший для повышения точности весового анализа, после появления первых химико-аналитических работ Ж. Гей-Люссака надеялся, что этот метод никогда не войдет в науку, и что им никогда не будут пользоваться там, где уже есть достаточно точный гравиметрический метод. Признанию титриметрии учеными мешало несколько обстоятельств:

- сами создатели трактовали свои методики лишь для контроля качества технических продуктов;
- наблюдалось некоторое пренебрежение к сути метода, его химизму;
- отсутствие обобщений всех титриметрических методик.

В середине XIX в. немецкий химик К. Мор обобщил все созданные к тому времени титриметрические методики и показал, что в основе любой методики лежит один и тот же принцип. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X, всегда прибавляют раствор с точно известной концентрацией реагента Т (*титрант, титрованный раствор, стандартный раствор*). Процесс прибавления титрованного раствора к раствору анализируемого вещества (*титруемый раствор*) с целью установления точной концентрации последнего называют *титрованием*. Проводя титрование, аналитик следит за протеканием химической реакции между X и добавляемым Т. По достижении точки эквивалентности (т. экв.), когда число моль введенного Т точно сравняется с числом моль эквивалентов, находившегося в пробе вещества X, титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта. Момент окончания титрования называют *конечной точкой титрования* (к. т. т.), ее, как и точку эквивалентности, выражают в единицах объема, обычно в миллилитрах. В идеальном случае $V_{\text{к. т. т.}} = V_{\text{т. экв.}}$, но на практике точное совпадение по разным причинам не достигается, титрование заканчивают чуть раньше или, наоборот, чуть позже, чем будет достигнута точка эквивалентности. Естественно, титрование следует проводить так, чтобы различие между $V_{\text{т. экв.}}$ и $V_{\text{к. т. т.}}$ было бы как можно меньше.

Напомним, что далеко не все химические реакции можно использовать для проведения титрования.

Во-первых, как и в других химических методах, определяемый компонент (аналит) должен *количественно* (полностью) реагировать с титрантом.

Во-вторых, необходимо, чтобы равновесие реакции устанавливалось как можно быстрее. Реакции, в которых после добавления очередной порции титранта установление равновесия требует хотя бы нескольких минут, в титриметрии применять затруднительно или вообще невозможно.

В-третьих, реакция должна отвечать единственному и заранее известному стехиометрическому уравнению. Если реакция ведет к смеси продуктов, состав этой смеси будет меняться в ходе титрования и зависеть от условий проведения реакции, зафиксировать точку эквивалентности в этом случае будет очень трудно, а результат анализа окажется неточным.

В-четвертых, в растворе должны отсутствовать вещества, мешающие проведению титриметрического анализа.

Совокупности указанных требований отвечают реакции протолиза (нейтрализации), многие реакции комплексообразования и окисления-восстановления, а также некоторые реакции осаждения.

Поскольку массу или концентрацию X рассчитывают по объему титранта, затраченному на титрование пробы (по $V_{\text{к. т. т.}}$), в прошлом титриметрию называли *объемным анализом*. Это название нередко используют и сегодня, но термин *титриметрический анализ* более точен. Дело в том, что операция постепенного прибавления реагента (*титрование*) характерна для любой методики этого типа, а расход титранта можно оценивать не только путем измерения объема, но и другими способами. Иногда, добавляемый титрант взвешивают (измерение массы на аналитических весах дает меньшую относительную погрешность, чем измерение объема). Иногда измеряют время, за которое будет введен титрант (при постоянной скорости ввода).

С конца XIX в. титриметрические методики стали применять и в исследовательских, и в заводских, и в других лабораториях. С помощью нового метода оказалось возможно определять миллиграммовые и даже микрограммовые количества самых разных веществ. Широкому использованию титриметрии способствовали простота метода, невысокая стоимость и универсальность оборудования. Особенно широко титриметрию стали применять в 50-х годах XX в. после создания швейцарским аналитиком Г. Шварценбахом нового варианта этого метода (комплексометрии).

Одновременно началось широкое применение инструментальных методов контроля конечной точки титрования.

К концу XX в. значение титриметрии несколько снизилось в связи с конкуренцией более чувствительных инструментальных методов, но и сегодня титриметрия остается очень важным методом анализа. Она позволяет быстро, легко и достаточно точно определять содержание большинства химических элементов, отдельных органических и неорганических веществ, суммарное содержание однотипных веществ, а также обобщенные показатели состава (жесткость воды, жирность молока, кислотность нефтепродуктов) и др.

Техника проведения титриметрического анализа

Принцип метода титриметрического анализа станет более понятен после изложения техники его проведения. Итак, пусть Вам принесли раствор щелочи неизвестной концентрации, и Ваша задача – установить точную концентрацию. Для этого Вам понадобится *раствор реагента*, или *титранта*, – вещества, которое вступает в химическую реакцию с щелочью, причем концентрация титранта должна быть точно известна. Очевидно, что для установления концентрации щелочи в качестве титранта используем раствор кислоты.

1. Отбираем с помощью пипетки точный объем анализируемого раствора (в нашем случае щелочи), он называется *аликвотой*. Как правило, объем аликвоты составляет 10–25 мл. Объем аликвоты логически обоснованная величина, он должен быть таким, чтобы в конечной точке титрования общий объем не превышал половины объема колбы для титрования, и одновременно он не должен быть слишком маленьким, потому что с уменьшением объема аликвоты весомее становятся погрешности, связанные с выполнением анализа. Например, если объем аликвоты 5 мл и 10 мл. Предположим, что капля аликвоты в обоих случаях при встряхивании попадает на стенку колбы и остается не оттитрованной. Капля в растворе

5 мл приведет к тому, что будет не оттитровано 2 % раствора, в то время как капля от 10 мл – 1 %. Аналогичным образом можно перетитровать. Рекомендуем объем аликвоты брать таким, чтобы на ее титрование ушло примерно 50 % объема бюретки и не более 80 %.

2. Переносим аликвоту в колбу для титрования, разбавляем водой (при необходимости) и добавляем индикатор (при необходимости).

3. Заполняем бюретку раствором титранта (в нашем случае можно использовать титрованный раствор серной кислоты) и титруем. Скорость титрования составляет одна капля в 3–4 секунды. Особенно медленно следует титровать вблизи точки эквивалентности, чтобы избежать перетитрования.

4. Заканчиваем титрование в момент, когда индикатор изменит свою окраску. Этот момент называется *конечной точкой титрования*, который, как правило, совпадает с моментом, когда реакция между определяемым веществом и титрантом закончена, т. е. к аликвоте добавлено эквивалентное количество титранта – этот момент называется *точкой эквивалентности*. Таким образом *точка эквивалентности* и *конечная точка титрования* – это две характеристики одного и того же момента, одна – теоретическая, другая – экспериментальная, зависящая от выбранного индикатора. Поэтому надо правильно выбирать индикатор с тем, чтобы конечная точка титрования как можно точнее совпадала с точкой эквивалентности.

5. Измеряют объем титранта, пошедшего на титрование (рис. 55), и вычисляют концентрацию исследуемого раствора.

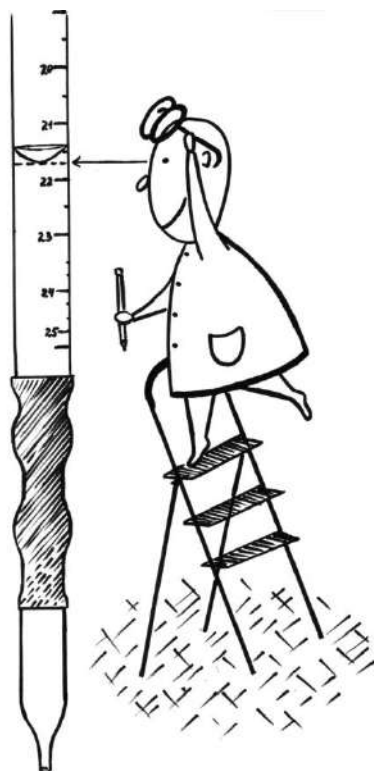


Рис. 55. Положение глаз при считывании результатов титриметрического анализа

Виды титриметрического анализа

Классифицировать титриметрические методики можно по нескольким независимым признакам: а именно:

- 1) по типу реакции между определяемым компонентом и титрантом;
- 2) по способу проведения титрования и расчета результатов;
- 3) по способу контроля точки эквивалентности.

Классификация по типу реакции между определяемым компонентом и титрантом. Классификация по типу химической реакции наиболее важная. Соответственно, в титриметрическом анализе выделяют:

- метод нейтрализации;
- комплексометрию;
- редоксиметрические методы;
- методы осаждения.

Внутри каждого метода выделяют отдельные его варианты (табл. 15). Их названия происходят от наименований реагентов, используемых в каж-

дом из вариантов в качестве титранта (перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия и т. п.).

Таблица 15

Классификация титриметрических методик
по типу используемой химической реакции

Реакция	Метод	Реагент (титрант)	Вариант метода	Определяемые вещества
Протолиз	Метод нейтрализации	HCl, HClO ₄ , HNO ₃	Ацидиметрия	Основания
		KOH, NaOH и др.	Алкалиметрия	Кислоты
Комплексообразование	Комплексонометрия	ЭДТА	Комплексонометрия	Соединения металлов
		NaF KCN	Фторидометрия, цианидометрия	Некоторые металлы, органические вещества
Окисление-восстановление	Редоксиметрия	KMnO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Перманганатометрия, хроматометрия	Восстановители
		KI и Na ₂ S ₂ O ₃	Иодометрия	Восстановители, окислители, кислоты
		Аскорбиновая кислота	Аскорбинометрия	Окислители
Осаждение	Седиметрия	AgNO ₃	Аргентометрия	Галогениды
		Hg ₂ (NO ₃) ₂	Меркуриметрия	
		KNCS	Тиоцианатометрия (роданометрия)	Некоторые металлы
		Ba(NO ₃) ₂	Бариеметрия	Сульфаты

Классификация по способу титрования. Обычно выделяют три способа:

- прямое;
- обратное;
- заместительное.

Прямое титрование предполагает непосредственное прибавление титранта к раствору пробы. Иногда применяют другой порядок смешивания реагентов – к известному количеству титранта постепенно добавляют раствор пробы, в котором хотят определить концентрацию. При этом рас-

чет результатов анализа ведут по одним и тем же формулам, основанным на законе эквивалентов:

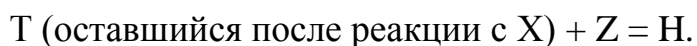
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации эквивалентов X и T, моль экв./л;

V_1 и V_2 – эквивалентные объемы растворов этих веществ, мл.

Прямое титрование – удобный и самый распространенный вариант титриметрии. Он более точен, чем другие. Ведь случайные погрешности в основном возникают при измерении объема растворов, а в данном способе титрования объем измеряют только один раз. Однако прямое титрование возможно далеко не всегда. Многие реакции между X и T идут недостаточно быстро, и после добавления очередной порции титранта в растворе не успевает установиться равновесие. Иногда прямое титрование невозможно из-за побочных реакций или ввиду отсутствия подходящего индикатора. В подобных случаях применяют более сложные схемы обратного или заместительного титрования. Они включают в себя не менее двух химических реакций.

Обратное титрование проводят по двухстадийной схеме:



Вспомогательный реагент T вводят в точно известном количестве. Объем и концентрацию раствора T выбирают так, чтобы T после завершения реакции с X остался в избытке. Затем непрореагировавшую часть T оттитровывают титрантом Z. Примером может быть перманганатометрическое титрование органических веществ. Титровать многие вещества раствором перманганата калия «напрямую» не удастся из-за медлительности их окисления и по другим причинам. Но можно сначала добавить к анализируемой пробе известное (избыточное) количество KMnO_4 , подкислить и нагреть полученный раствор. Это приведет к полному и быстрому завершению окисления органических веществ. Затем оттитровывают остав-

шийся перманганат каким-либо активным восстановителем, например, раствором SnCl_2 или FeSO_4 .

Расчет проводят по той же формуле, что и при прямом титровании, однако, в первую очередь находят не концентрацию остатка Т, а его объем. Зная объем Т, прибавляемый к Х, можно найти сколько его на Х ушло. Поскольку объемы в данном случае измеряют два раза, случайная погрешность результата анализа несколько выше, чем при прямом титровании. Особенно сильно возрастает относительная погрешность анализа при малом избытке вспомогательного реагента.

Заместительное титрование также проводят по двухстадийной схеме. К раствору исследуемого вещества Х добавляют избыток вещества Т, но в отличие от обратного титрования в заместительном оттитровывают не остаток Т, а продукт реакции между Х и Т – Y, который и выполняет функцию заместителя Х:



Количество образующегося вещества Y эквивалентно количеству Х, поэтому в расчетах заместитель Y можно опустить и использовать только исходное вещество и титрант:

$$C_1(\text{X}) \cdot V_1(\text{X}) = C_2(\text{U}) \cdot V_2(\text{U}).$$

Заместительное титрование применяют в тех случаях, когда невозможно непосредственно оттитровать раствор вещества Х раствором U. Причины могут быть различны, но в любом случае сводятся к тому, что не соблюдается одно или несколько требований к аналитическим реакциям в титриметрическом анализе. Примером может быть определение концентрации тиосульфата натрия по дихромату калия, где заместителем является раствор иода (см. лабораторную работу № 40 в лабораторном практикуме).

Классификация по способу контроля точки эквивалентности. Известно несколько таких способов. Самый простой – безиндикаторное титрование, самый распространенный – титрование с цветными индикато-

рами, а самые точные и чувствительные – инструментальные варианты титриметрии.

Безиндикаторное титрование основано на применении реакций, которые сопровождаются изменением видимых свойств титруемого раствора. Как правило, один из реагентов (X или T) имеет видимую окраску. Ход такой реакции контролируют без специальных приборов и без добавления реактивов-индикаторов. Например, бесцветные восстановители титруют в кислой среде фиолетовым раствором окислителя перманганата калия KMnO_4 . Каждая порция добавляемого титранта будет сразу же обесцвечиваться, превращаясь под действием восстановителя в ионы Mn^{2+} . Так будет продолжаться вплоть до точки эквивалентности. Однако первая же «лишняя» капля титранта окрасит титруемый раствор в розово-фиолетовый цвет, окраска не исчезнет и при перемешивании раствора. При появлении неисчезающей окраски титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта ($V_{\text{к. т. т.}}$). Конец титрования можно зафиксировать не только по появлению окраски титруемого раствора, как в рассмотренном примере, но и по обесцвечиванию ранее окрашенного раствора пробы, а также по появлению какого-либо осадка, его исчезновению или изменению внешнего вида. Безиндикаторное титрование применяют довольно редко, так как лишь немногие реакции сопровождаются изменением видимых свойств раствора.

С использованием индикаторов. К титруемой пробе можно заранее добавить небольшое количество специального реактива – *индикатора*. Титрование надо будет прекратить в тот момент, когда индикатор под действием введенного титранта изменит видимую окраску, это и есть конечная точка титрования. Важно, чтобы изменение окраски происходило не постепенно, а в результате добавления всего одной «лишней» капли титранта. В некоторых случаях индикатор меняет не свою окраску, а растворимость или характер свечения. Однако такие индикаторы (адсорбционные, флуоресцентные, хемилюминесцентные и др.) применяют намного

реже, чем цветные индикаторы. Изменение окраски любого индикатора происходит благодаря химическому взаимодействию индикатора с титрантом, приводящему к переходу индикатора в новую форму. Свойства индикаторов необходимо рассмотреть более детально.

Индикаторы

В аналитических лабораториях применяют несколько сотен цветных индикаторов разного типа (кисотно-основные, металлохромные, адсорбционные и т. п.). Когда-то в качестве индикаторов использовались настойки, полученные из растений: из цветов фиалки или из особого вида лишайников (лакмус). Впервые такие индикаторы стал применять еще Р. Бойль. В настоящее время природные индикаторы не используют, поскольку они всегда являются смесью разных веществ, поэтому переход их окраски выражен недостаточно четко. Современные индикаторы – это специально синтезированные индивидуальные органические соединения. Как правило, индикаторами являются соединения ароматического ряда, молекулы которых содержат несколько функциональных групп (заместителей). Известно множество подобных соединений, но только некоторые из них можно применять в качестве цветных индикаторов. Предполагаемый индикатор должен отвечать целому ряду требований:

- индикатор должен хорошо растворяться, образуя растворы, устойчивые при хранении;

- в растворе индикатор должен существовать в нескольких формах, различных по структуре молекулы. Между формами должно устанавливаться подвижное химическое равновесие. Например, кислотная форма индикатора переходит в основную (и обратно), окисленная – в восстановленную (и обратно), металлохромный индикатор обратимо связывается в комплекс с ионами металла и т. п.;

- цветной индикатор должен интенсивно поглощать свет в видимой области спектра. Окраска его раствора должна быть различима даже при

очень низкой концентрации (10^{-6} – 10^{-7} моль/л). В этом случае можно будет вводить в титруемый раствор очень малые количества индикатора, что способствует получению более точных результатов анализа;

– разные формы индикатора должны быть различны по своей окраске, то есть по спектру поглощения в видимой области. В таком случае в ходе титрования будет наблюдаться контрастный цветовой переход. Например, переход окраски индикатора из розовой в изумрудно-зеленую хорошо заметен на глаз. Зафиксировать же конечную точку титрования по переходу розовой окраски в оранжевую или фиолетовую гораздо труднее. Очень важно, насколько различны спектры поглощения двух форм индикатора. Если одна из форм индикатора максимально поглощает свет с длиной волны λ_1 , а другая – с длиной волны λ_2 , то разность $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ характеризует контрастность цветового перехода. Чем больше $\Delta\lambda$, тем лучше воспринимается на глаз переход окраски индикатора. Для повышения визуальной контрастности цветового перехода иногда используют смеси разных индикаторов или к индикатору добавляют посторонний инертный краситель;

– переход индикатора из одной формы в другую при изменении состава раствора должен проходить очень быстро, за доли секунды;

– переход должен вызываться единственным фактором, одним и тем же у всех индикаторов данного типа. Так, изменение окраски кислотно-основного индикатора не должно происходить за счет реакций другого типа, например, при взаимодействии с окислителями или ионами металлов, или белками. Напротив, редокс-индикаторы должны менять свою окраску только вследствие взаимодействия с окислителями и восстановителями, и происходить это должно при определенном потенциале, специфическом для каждого редокс-индикатора. Окраска этих индикаторов и потенциал перехода не должны зависеть от pH раствора. К сожалению, на практике потенциал перехода многих редокс-индикаторов зависит и от pH.

Чтобы ослабить влияние побочных процессов, иногда индикатор не вводят в титруемый раствор, а, наоборот, в ходе титрования периодически отбирают каплю титруемого раствора, смешивают ее на часовом стекле с каплей раствора индикатора и наблюдают, какая окраска получается. Такой прием позволяет использовать необратимо реагирующие индикаторы. С «внешним индикатором» удобнее работать, если заранее пропитать им бумагу.

Конечная точка титрования, фиксируемая по переходу окраски индикатора, может не совпадать с точкой эквивалентности. Несовпадение $V_{к. т. т.}$ и $V_{т. экв}$ приводит к систематической погрешности результата анализа. Величина погрешности определяется природой данного индикатора, его концентрацией и составом титруемого раствора.

Принцип подбора индикаторов очень прост и универсален: *характеристика перехода индикатора (pT – показатель титрования, потенциал перехода и т. п.) должна соответствовать ожидаемому составу титруемого раствора в точке эквивалентности*. Так, если аналитик титрует водный раствор сильной кислоты сильным основанием, в точке эквивалентности раствор будет иметь $pH = 7$. Следовательно, нужно использовать кислотно-основной индикатор, который меняет свою окраску приблизительно при $pH = 7$ (бромтимоловый синий и т. п.). Необходимые сведения о pT – показателях титрования для индикаторов разного типа есть в справочной литературе.

Классификация индикаторов

Индикаторы могут быть *внутренними* и *внешними*. Чаще всего индикатор вводят непосредственно в титруемый раствор и титруют до изменения его окраски, такой индикатор называется *внутренним*. Иногда во время титрования отбирают каплю раствора и помещают ее на предметное стекло или фильтровальную бумагу с предварительно нанесенным индикатором. Такого рода индикаторы называют *внешними*. Титрование с внеш-

ним индикатором приводит к неизбежным потерям анализируемого раствора.

Индикаторы подразделяют также на *обратимые* и *необратимые*. Обратимые индикаторы способны многократно изменять свою окраску при изменении условий, необратимые – однократно в силу необратимости изменения их структуры при наступлении точки эквивалентности.

По типу основной титриметрической реакции индикаторы подразделяют на:

- кислотно-основные,
- комплексонометрические,
- окислительно-восстановительные и т. д.²³

Расчет результатов титриметрического анализа

Результаты титриметрического анализа не рекомендуется рассчитывать непосредственно по уравнению реакции, например, с помощью пропорций. Такой «школьный» способ решения расчетных задач нерационален и, как правило, не дает требуемой точности. Результаты титриметрического анализа рассчитывают по одной из нескольких готовых алгебраических формул, выведенных на основании закона эквивалентов. Исходными данными будут объем, затраченного титранта (в миллилитрах) и концентрация титранта (в моль/л), их необходимо установить с необходимой точностью.

Способ расчета не зависит от типа химической реакции, протекающей в ходе титрования, и способа контроля точки эквивалентности (индикатор, прибор и т. п.). Выбор расчетной формулы определяется тем, какой способ титрования (прямое, обратное, заместительное) применяют в ходе анализа. Выбирая формулу, следует различать два случая:

²³ Крешков А. П., Ярославцев А. А. Основы аналитической химии. Книга 1. – М.: Химия, 1968. – 496 с.

- а) расчет концентрации раствора X;
- б) определение массовой доли компонента (процентного содержания X в пробе).

Наиболее просто выглядят расчетные формулы, если концентрации определяемого компонента и титранта выражают числом моль их эквивалентов в литре соответствующих растворов, т. е. используют концентрации определяемого компонента (C_X) и титранта (C_T), выраженные числом моль эквивалента в литре раствора. Ранее эти концентрации называли «нормальными». Теперь этот термин применять не рекомендуется, но на практике его используют весьма широко, особенно в редоксиметрии. А вот в комплексометрии и в некоторых других методах, где 1 моль определяемого вещества X всегда реагирует с 1 моль титранта, нормальные концентрации совпадают с обычными молярными концентрациями (C_X и C_T), а поэтому при расчете результатов нормальные концентрации и эквиваленты применять незачем.

В отличие от обычных молярных концентраций, нормальная (эквивалентная) концентрация определяется с учетом химизма реакции, протекающей в ходе титрования. Полезно запомнить, что молярная концентрация эквивалента X в растворе либо равна его молярной концентрации, либо превосходит ее в несколько (2, 3, 4, ...) раз, смотря по тому, сколько протонов (или электронов) участвует в реакции в расчете на одну частицу X. При записи уравнения реакции, определении эквивалентов и расчете нормальных концентраций следует учитывать условия, в которых протекает титрование, и выбор индикатора.

Масса оттитрованного X при прямом титровании равна (в г):

$$m_X = C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{экв.}}(X),$$

где C_T – молярная концентрация эквивалента титранта, моль экв./л;

V_T – объем титранта, л;

$M_{\text{экв.}}(X)$ – молярная масса эквивалента X, г экв./моль.

В таком случае массовая доля (ω) определяемого вещества X в навеске пробы, выраженная в %, равна:

$$\omega = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{экв.}}(X) \cdot 100 \%}{m},$$

где m – масса навески, г.

Обычно результат титрования не зависит от того, в каком объеме воды растворили навеску пробы перед титрованием, и этот объем в расчетах не учитывают. Если же титруют не всю навеску, а некоторую ее часть (аликвоту), то необходимо учесть дополнительный коэффициент K , равный отношению V_0 – объема раствора, в который перевели эту навеску и из которого отбирали аликвоты, к $V_{\text{алик.}}$ – объему одной аликвоты ($K = V_0 / V_{\text{алик.}}$):

$$m_X = K \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{экв.}}(X).$$

При расчете концентрации по способу прямого (или заместительного) титрования применяют простую формулу, непосредственно следующую из закона эквивалентов:

$$C_X \cdot V_X = C_T \cdot V_T.$$

Однако в заводских лабораториях пользуются и другими способами расчета, регламентированными ТУ, ГОСТ и т. д.

Приготовление рабочих растворов в титриметрии

Применяемые в титриметрическом анализе рабочие растворы с точно известной концентрацией готовят несколькими способами:

– *по точной навеске химического реактива*, взятой на аналитических весах. Эту навеску растворяют в небольшом количестве растворителя, а затем в мерной колбе доводят объем полученного раствора до метки. Полученные *растворы* называют *стандартными*, а соответствующие реактивы – *первичными стандартами*. Лишь немногие вещества могут быть первичными стандартами, они должны быть чистыми химическими веществами постоянного и точно известного состава, твердыми при комнатной

температуре, устойчивыми на воздухе, не гигроскопичными и не летучими. Примерами могут быть дихромат калия, комплексон III, щавелевая кислота. Напротив, по навеске нельзя приготовить стандартный раствор соляной кислоты (реактив «соляная кислота» – жидкость с неточно известным составом), хлорида двухвалентного железа (быстро окисляется на воздухе), едкого натра (гигроскопичен) и многих других веществ;

– из *фиксаналов*. Этим термином называют запаянную стеклянную ампулу, в которой содержится определенное количество реагента, обычно 0,1000 моль эквивалента. Фиксаналы готовят в заводских условиях. Если в лаборатории количественно перенести содержимое фиксанала в мерную колбу на 1000 мл и довести растворителем до метки, получится литр точно 0,1000 н. раствора. Приготовление фиксанальных растворов не только экономит время аналитика, но и позволяет готовить растворы с точно известной концентрацией из таких веществ, которые не обладают комплексом свойств, необходимых для первичных стандартов (например, фиксанальные растворы соляной кислоты, аммиака или иода);

– по *приблизительно известной навеске* химического реактива, взятой на технических весах. Эту навеску растворяют в приблизительно известном количестве растворителя. Затем проводят дополнительную операцию – *стандартизацию* полученного раствора. Например, титруют полученным раствором точную навеску другого вещества (первичного стандарта). Можно поступить и по-другому: взять известный объем (аликвоту) приготовленного раствора и оттитровать его подходящим стандартным раствором. По объему, пошедшему на титрование, рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора. Такие растворы называют *стандартизованными*. Например, раствор КОН стандартизуют по навеске щавелевой кислоты или с помощью фиксанального раствора соляной кислоты. Если вещество в лаборатории имеется в виде концентрированного раствора приблизительно известной концентрации (например, соляная кислота), то вместо его взвешивания отмеривают некоторый, заранее рассчитанный объем концентрированного

раствора. Это требует знания плотности исходного раствора. Затем, как и в предыдущем случае, стандартизуют полученный раствор.

Концентрация растворов не должна самопроизвольно изменяться при хранении. В этом случае заранее приготовленные (стандартные или стандартизованные) растворы можно будет использовать для проведения титрования без каких-либо дополнительных операций. Следует учесть, что чем более разбавлен раствор, тем, как правило, он менее устойчив при хранении (гидролиз растворенного вещества, его окисление кислородом воздуха, адсорбция на внутренней поверхности стеклянной посуды и др.). Поэтому рабочие растворы с низкой концентрацией, как правило, не готовят заранее. Их готовят лишь по мере надобности, в день употребления. Для этого разбавляют исходные (стандартные, фиксальные или стандартизованные) растворы чистым растворителем в точно известное число раз (обычно за одну операцию раствор разбавляют в 5 или 10 раз). Если требуются еще более разбавленные растворы, то эту операцию повторяют. Например, из 0,1 *M* раствора готовят 0,01 *M*, из того – 0,001 *M* и т. д.

Приготовление растворов с точно известной концентрацией требует использования целого набора специальной мерной посуды, позволяющей измерять объемы с требуемой точностью. Это мерные колбы, пипетки и бюретки (рис. 56).

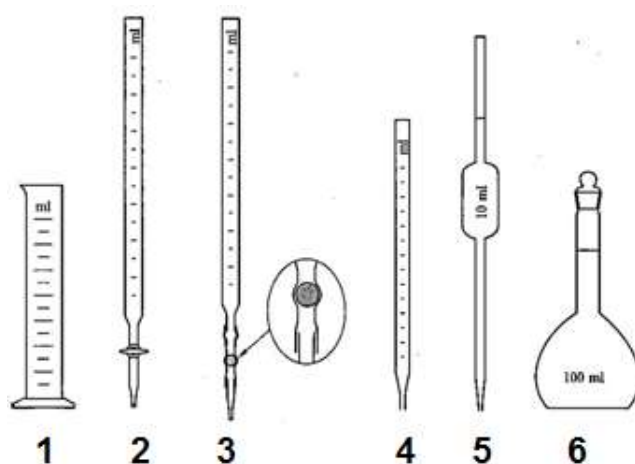


Рис. 56. Мерная посуда: 1 – мерный цилиндр; 2 – бюретка с краном; 3 – бюретка с шариком; 4 – пипетка градуированная; 5 – пипетка Мора; 6 – мерная колба

Методы титрования

Для уменьшения влияния случайных погрешностей титрование обычно повторяют несколько раз, а затем усредняют результаты. Повторные анализы можно проводить двумя разными способами: по методу отдельных навесок и по методу аликвот (пипетирования). Оба способа используют и при стандартизации рабочих растворов, и непосредственно в анализе реальных объектов.

Метод отдельных навесок, как ясно из его названия, предполагает, что для титрования берут несколько навесок анализируемого материала. Массы их должны быть приблизительно равны. Размер навески выбирают с учетом желаемого расхода титранта на одно титрование (не более объема бюретки) и с учетом концентрации титранта.

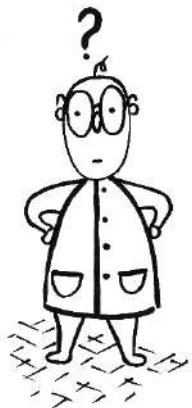
По данным каждого титрования вычисляют (*по отдельности!*) концентрацию исследуемого вещества. Затем усредняют концентрации. Объемы, затраченные на титрование разных навесок, усреднять нельзя!

Метод титрования аликвот (или метод пипетирования) основан на титровании нескольких отдельных аликвот — небольших объемов исследуемого раствора, отобранных с помощью пипеток.

Метод отдельных навесок и метод титрования аликвот используют не только при прямом титровании, как это показано в приведенных примерах, но и при обратном, и при заместительном титровании. Выбирая способ титрования, следует учесть, что метод отдельных навесок дает более точные результаты, но он более трудоемкий и требует большего объема расчетов. Поэтому метод отдельных навесок лучше использовать для стандартизации рабочих растворов, а для серийно выполняемых анализов применять более экспрессный метод аликвот.

Самостоятельная работа по теме:

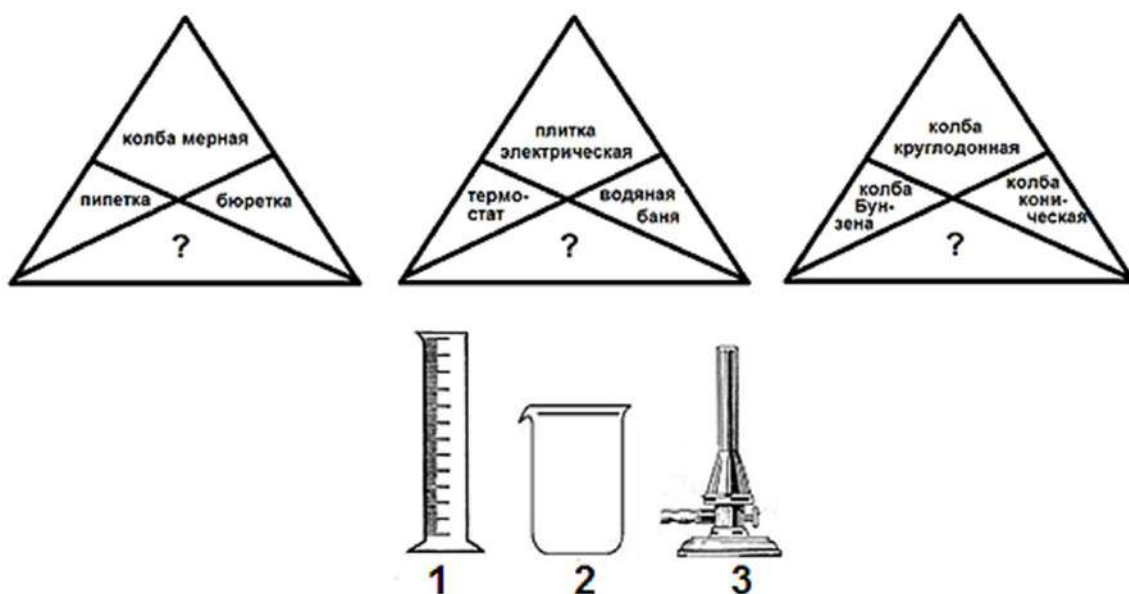
«Титриметрический анализ»



1. Дайте определение понятию «титриметрия».
2. Чем отличается метод от методики?
3. Каким образом классифицируются методы титриметрического анализа?
4. Какие приемы реализации титриметрических методов анализа существуют?

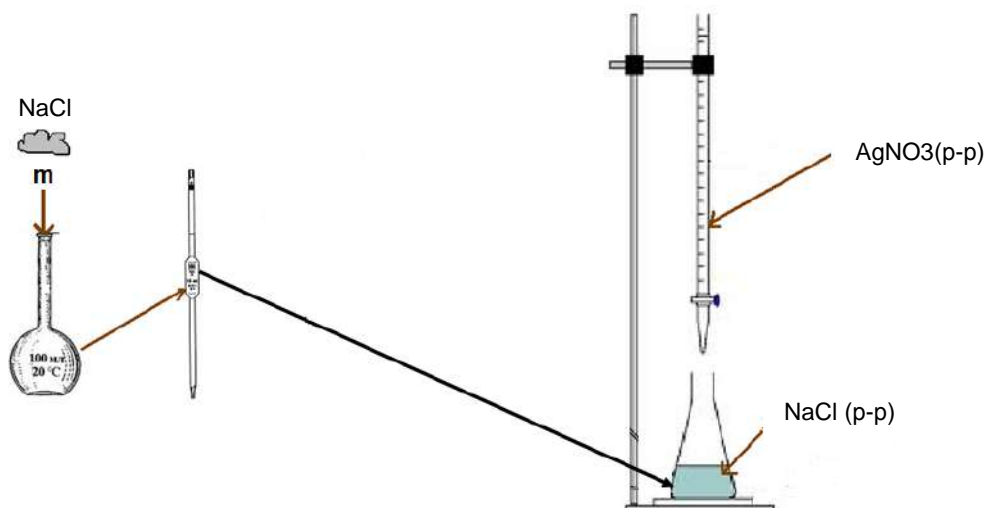
5. Чем отличается метод отдельных навесок от метода пипетирования?

6. В трех треугольниках представлен набор лабораторной посуды и оборудования для аналитической лаборатории, объединенный по определенному признаку в группы. Проанализируйте, по какому принципу предметы разделены по группам и отнесите цилиндр, химический стакан и газовую горелку каждый к своей группе.

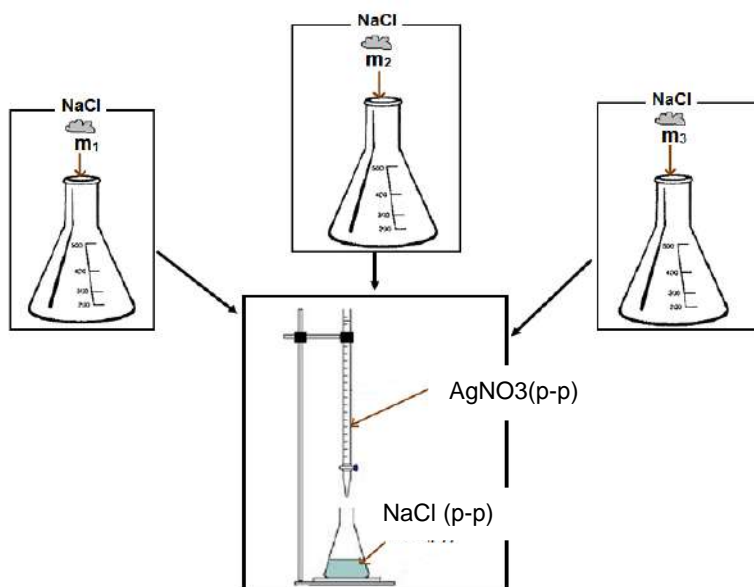


7. Зарисуйте схемы в тетрадь и распределите между ними заголовки «метод пипетирования» и «метод отдельных навесок»:

1. ...



2. ...



Ответ обоснуйте.

8. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр по действующему веществу и определяемому (по NaOH) раствора щавелевой кислоты объемом 200,00 мл, приготовленного из точной навески с массой $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,2607$ г для стандартизации раствора гидроксида натрия. (Ответ: $C_m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0050$ моль/л; $C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль экв./л; $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,006303$ г/мл; $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}} = 0,004000$ г/мл).

9. Найдите массу навески дихромата калия для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль экв./л. (Ответ: 0,6129 г).

10. Раствор гидроксида аммония ($pK = 4,76$) объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитровали стандартным раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитайте pH титруемого раствора при добавлении 19,90; 19,98; 20,00; 20,00 мл титранта. (Ответ: pH – 6,94; 6,24; 5,27; 4,30).

11. Для определения меди(II) методом заместительного титрования из исследуемого раствора объемом 100 мл отобрали аликвоту 15,00 мл, прибавили раствор серной кислоты и избыток иодида калия. Выделившийся иод оттитровали стандартным раствором тиосульфата натрия объемом 6,00 мл с концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитайте концентрацию, титр и массу меди(II) в анализируемом растворе. (Ответ: 0,0200 моль/л; 0,001271 г/мл; 0,1271 г).

12. Навеску вещества X массой 0,1262 г растворили в произвольно взятом количестве воды. На титрование получившегося раствора ушло 15,02 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Предположите, какое соединение могло быть веществом X. (Ответ: NaHCO_3).

13. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20,00 мл раствора аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/л стандартным раствором NaOH объемом 20,00 мл с молярной концентрацией 0,1000 моль/л в присутствии индикатора фенолфталеина ($pT = 9$), считая аскорбиновую кислоту слабой одноосновной кислотой с $pK = 4,04$. (Ответ: гидроксидная индикаторная ошибка равна $-0,01 \%$).

Общее понятие кривых титрования, их роль в аналитической химии

Кривая титрования – графическое отображение зависимости определяемой в ходе титрования величины от объема добавляемого стандартного титранта. Для кислотно-основного титрования это зависимость между объемом титранта и pH раствора, окислительно-восстановительного титрования – объемом титранта и потенциалом раствора и т. д. Важным свойством кривой титрования является неравномерность изменения измеряемой величины в ходе анализа. Сначала величина меняется незначительным образом, формируя пологую часть кривой. По мере приближения к точке эквивалентности изменения становятся более резкими (не редкостью являются моментальные, скачкообразные изменения), а после прохождения точки они уменьшаются и формируют вторую пологую часть кривой (аналогично могут происходить второй, третий скачки, в случае титрования многоосновных кислот). Именно благодаря этому резкому изменению появляется возможность нахождения точки эквивалентности, которая находится в месте резкого изменения на кривой титрования. Итак, нахождение точки эквивалентности – *первая* важная функция кривых титрования в аналитических исследованиях, особенно в безиндикаторном титровании. *Вторая* функция кривых титрования – определение возможности проведения титриметрического анализа в целом. Наличие явно выраженного резкого скачка титрования свидетельствует о том, что анализ реализовать, скорее всего, возможно. *Третьей* важной функцией кривых титрования является их использование для подбора индикатора.

Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование – титриметрические методы определения концентрации кислот или оснований, основанные на реакции нейтрализации:



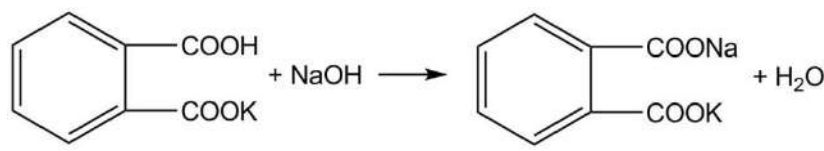
Метод кислотно-основного титрования широко применяется в клинических анализах, санитарно-гигиенических и токсикологических исследованиях, в фармации, при анализе лекарственных препаратов и т. д.

Титрование раствором щелочи называется алкалиметрией, а титрование раствором кислоты – ацидиметрией. При количественном определении кислот (алкалиметрия) рабочим раствором является раствор щелочи NaOH или KOH, при количественном определении щелочи (ацидиметрия) рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно HCl или H₂SO₄).

Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекают строго стехиометрически.²⁴

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартов (установочных веществ). Для стандартизации раствора кислоты часто используют карбонат натрия или декагидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇·10H₂O (бура). Достоинством буры является ее большая молекулярная масса эквивалента.

Раствор щелочи обычно стандартизуют по гидрофталату калия:



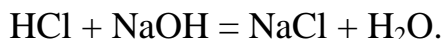
однако часто используют и другие вещества, например, бензойную, щавелевую кислоты и т. д.

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, то этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Также поступают и с концентрацией кислоты, если известна концентрация щелочи.

Различают четыре типа кислотно-основных реакций, в результате которых образуется соль и вода:

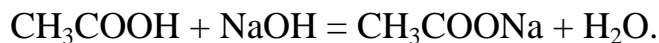
²⁴ Васильев В. П. Аналитическая химия: титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для ВУЗов. Книга 1. – 2-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.

1) реакция между сильной кислотой и сильным основанием:



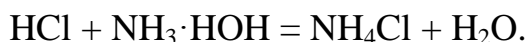
В точке эквивалентности будет нейтральная среда и $\text{pH} = 7$. Соль NaCl не подвергается гидролизу, и реакция необратима;

2) реакция между слабой кислотой и сильным основанием:



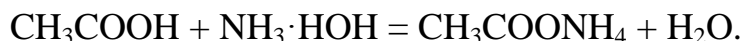
В точке эквивалентности реакция среды будет щелочной, т. е. $\text{pH} > 7$.

3) реакция между сильной кислотой и слабым основанием:



В точке эквивалентности реакция среды будет кислой, т. е. $\text{pH} < 7$.

4) реакция между слабой кислотой и слабым основанием:



При данной реакции изменение pH происходит очень медленно, и момент эквивалентности определить невозможно, поэтому такие реакции не имеют для объемного анализа значения.

Так как кислотно-основное титрование чаще всего внешне не сопровождается какими-то изменениями, поэтому необходимо применять для фиксации точки эквивалентности индикаторы. Одним из способов выбора индикатора кислотно-основного индикатора применяют построение и анализ кривых титрования.

Для построения кривой титрования рассчитывают значения pH раствора:

- до прибавления титранта;
- до точки эквивалентности;
- в точке эквивалентности;
- после точки эквивалентности;

Завершают построение кривой точкой, обозначающей 100 %-й избыток титранта.

Кисотно-основные индикаторы и их выбор

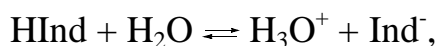
Кисотно-основные индикаторы – это органические вещества, способные видимо и обратимо менять свою окраску в растворе при изменении рН среды.

Для обнаружения конечной точки титрования в методе нейтрализации традиционно используют кисотно-основные индикаторы – синтетические органические красители, являющиеся слабыми кислотами или основаниями и меняющие видимую окраску в зависимости от рН раствора. Примеры некоторых (наиболее часто применяемых в лабораториях) кисотно-основных индикаторов приведены в табл. 16. Строение и свойства индикаторов приведены в справочниках.

Теории индикаторов.²⁵ Кисотно-основные индикаторы меняют окраску при изменении кислотности среды. Теорий, обосновывающих эти изменения, много, однако, следует выделить три основные:

- 1) ионная;
- 2) хромофорная;
- 3) ионно-хромофорная.

Ионная – наиболее ранняя теория, предложенная В. Оствальдом (1894). Суть теории заключается в том, что все кисотно-основные индикаторы подразделяются на слабые кислоты и основания. В водных растворах они подвергаются ионизации, при чем окраска форм (нейтральной и ионизированной) отличаются. Предположим, что индикатор – слабая кислота HInd. В водном растворе устанавливается равновесие:



где HInd – кислотная форма, Ind[–] – основная форма индикатора.

Допустим, что кислотная форма имеет красную окраску, а основная – синюю.

²⁵ Алексеев В. Н. Количественный анализ. 4-е изд. – М.: Химия, 1972. – 254 с.

При увеличении концентрации ионов водорода (понижении pH раствора) равновесие сместится влево, в сторону кислой формы индикатора, которая после понижения pH раствора до некоторой величины будет преобладать в растворе и придаст ему красный цвет. Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (повышении pH раствора) равновесие сместится вправо, в сторону основной формы индикатора. После увеличения pH раствора до некоторой величины эта форма будет доминировать в растворе и придаст ему синий цвет.

Аналогичное рассмотрение можно провести и в том случае, когда индикатор – слабое основание.

Недостатки ионной теории индикаторов:

а) она констатирует различие окрасок кислой и основной форм индикаторов, но не объясняет природы наличия и изменения самой окраски;

б) она не связывает окраску индикаторов с их строением;

в) согласно ионной теории переход одной формы индикатора в другую должен происходить как ионная реакция. Известно, что ионные реакции протекают быстро, практически мгновенно. Однако в целом ряде случаев кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не мгновенно, а во времени, что не укладывается в рамки ионной теории.

Хромофорная теория представлена индикаторами – носителями хромофорных групп (др. греч. χρῶμα – цвет и φέρω – несу, ненасыщенные группы атомов, обуславливающие цвет химического соединения). В роли хромофоров выступают такие группы атомов как $-N=N-$, $>C=S$, $-N=O$, хиноидные структуры и некоторые другие. В молекулах хромофоров присутствуют *ауксохромные* группы (амино-, гидрокси-, метоксигруппы и др.), которые сами по себе не придают окраску молекуле органического соединения, но влияют на свойства хромофоров (изменяют оттенок или интенсивность окраски) (рис. 57). Индикаторы в растворе могут присутствовать в разных таутомерных формах, находящихся в равновесии. В кислой среде доминирует одна таутомерная форма индикатора с какой-то хромофорной

группой, а в щелочной – другая таутомерная форма индикатора с иной хромофорной группой. Разные хромофорные группы придают неодинаковую окраску таутомерным формам индикатора.

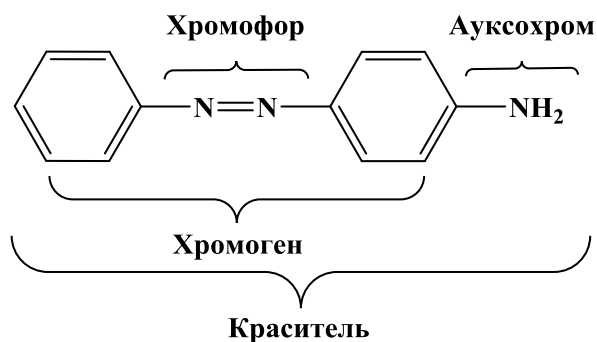


Рис. 57. Пример групп, влияющих на окраску красителя

Достоинством хромофорной теории является то, что она связывает наличие окраски со строением.

Недостатки хромофорной теории:

- а) теория не объясняет связь структуры с pH ;
- б) иногда изменение окраски происходит мгновенно, по типу ионных реакций, что не укладывается в хромофорную теорию;
- в) хромофорная теория не дает количественной оценки изменению окраски.

Ионно-хромофорная теория. Разработана впервые И. М. Кольтгофом (рис. 58).

Исаак Мориц Кольтгоф (1894–1993, США) объединил ионную и хромофорную теории. И. Кольтгоф был человеком с широчайшими интересами в области аналитической химии. Он внес большой вклад в развитие аналитической химии: изучение особенностей формирования осадков, иодометрии, индуцированных реакций; исследование изменений кислотности среды, буферных систем и т. д. Ученого отличала способность широко мыслить, видеть и обобщать знания, что очень уместно было в начале XX в. и сыграло решающую роль в развитии аналитической химии как науки. Кольтгоф выполнял множество монументальных исследований, не смотря на некоторые физические ограничения (операция на позвоночник после падения с лошади, гипертония и приступы пневмонии).

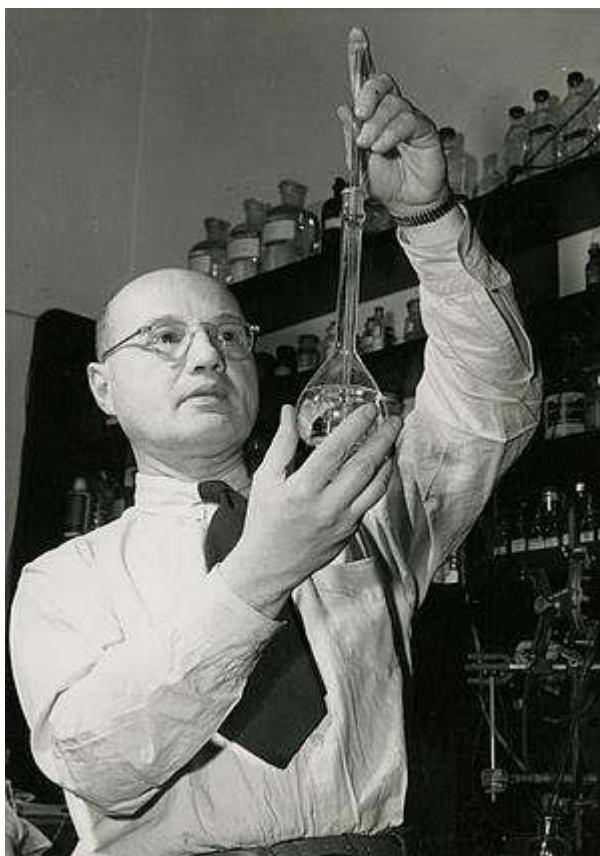
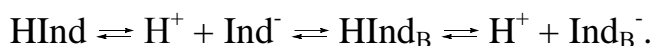


Рис. 58. Исаак Мориц Кольтгоф
(1894–1993)

В рамках ионно-хромофорной теории принимается, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, причем нейтральная молекула индикатора и ее ионизированная форма содержат разные хромофорные группы. Молекулы индикатора в водном растворе способны либо отдавать ионы водорода (кислота), либо принимать их (основание), подвергаясь при этом таутомерным превращениям.

Пусть индикатор представляет собой слабую одноосновную кислоту HInd , при этом HInd – I таутомерная форма, слабая кислота, HInd_B – II таутомерная форма. В соответствии с ионно-хромофорной теорией в водном растворе индикатора устанавливается равновесие:



Кислая форма I индикатора представляет собой нейтральную молекулу слабой кислоты HInd в какой-то таутомерной форме. *Основная* форма Ind_B^- – это анион *кислотной* формы HInd_B , которая является *сильной* кисло-

той в другой таутомерной форме, отличающейся от таутомерной формы слабой кислоты HInd . Поскольку HInd_B – сильная кислота, то концентрация ее недиссоциированной формы в растворе ничтожно мала. Таутомерная форма аниона Ind_B^- соответствует таутомерной форме HInd_B , то есть также отличается от таутомерной формы HInd . Хромофорные группы обеих таутомерных форм HInd и Ind_B^- неодинаковы, поэтому и окраска этих двух форм различна.

При подкислении раствора равновесие смещается влево – в сторону кислой формы I, и после понижения рН до такого значения pH_1 , когда в растворе доминирует эта форма, раствор принимает окраску формы I.

Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (увеличении рН раствора) равновесие смещается вправо – в сторону основной формы II, и после повышения рН до некоторого значения pH_2 , когда в растворе доминирует уже форма II, раствор принимает окраску формы II.

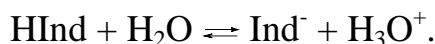
Таким образом, в интервале изменения рН раствора от pH_1 до pH_2 наблюдается переход окраски индикатора из одной в другую.

Важнейшие характеристики индикаторов. Важнейшими характеристиками каждого кислотно-основного индикатора являются *интервал перехода окраски* и *показатель титрования (pT)*.

Интервал перехода – это зона между двумя значениями рН, соответствующими границам зоны, внутри которой наблюдается изменение окраски индикатора. Так, водный раствор метилового оранжевого наблюдатель охарактеризует как чисто желтый при $\text{pH} < 3,1$ и как чисто красный при $\text{pH} > 4,4$, а между этими граничными значениями наблюдается смешанная, розово-оранжевая окраска разных оттенков. Ширина интервала перехода обычно составляет две единицы рН. Экспериментально определенные интервалы перехода индикаторов в некоторых случаях меньше или больше двух единиц рН. Это, в частности, объясняется различной чувствительностью глаза к разным участкам видимой области спектра. Для одно-

цветных индикаторов ширина интервала зависит и от концентрации индикатора.

Интервал перехода окраски можно рассчитать теоретически. Равновесие между кислотной и основной формами индикатора можно описать уравнением:



Константа, которая характеризует данное равновесие будет иметь вид:

$$K = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}.$$

Из данного уравнения следует, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K \cdot [\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}.$$

В среднем человеческий глаз замечает изменение окраски, когда концентрация одной окрашенной формы становится в 10 раз больше, чем другой. Так, при условии $[\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \geq 10$, окраска раствора индикатора будет соответствовать кислотной форме, если $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] \geq 10$ – основной. Переход окраски двухцветного индикатора будет происходить в интервале $10 \leq [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \leq 0,1$. Если подставить данные величины в последнее уравнение для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и, логарифмируя его, найти значение pH , то окажется, что $\text{pH}_{\text{перехода}} = \text{p}K \pm 1$. Это правило соблюдается лишь в тех случаях, если интенсивность окраски обеих форм одинаковая. Но чаще это не так. У метилового оранжевого $\text{p}K = 3,36$, а интервал перехода окраски 3,1–4,6. Это объясняется тем, что протонированная форма имеет больший молярный коэффициент светопоглощения.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы и их интервалы перехода приведены в табл. 16.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы²⁶

Индикатор	Интервал пере- хода ΔpH_{Ind}	$pK (HInd)$	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	3,5	Красная – желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,8–5,4	4,9	Желтая – синяя
Метиловый красный	4,4–6,2	5,0	Красная – желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2–6,8	6,3	Желтая – фиолетовая
Бромтимоловый синий	6,0–7,2	7,2	Желтая – синяя
Феноловый красный	6,4–8,2	7,9	Желтая – красная
Тимоловый синий	8,0–9,6	9,2	Желтая – красная
Фенолфталеин	8,2–9,8	9,0	Бесцветная – красная

Зная характеристики разных индикаторов, можно теоретически обоснованно подбирать их, чтобы получить правильные результаты анализа. Придерживаются следующего правила: *интервал перехода индикатора должен лежать в области скачка на кривой титрования.*

При выборе индикаторов для титрования слабых протолитов необходимо учитывать, что точка эквивалентности и скачок титрования смещены в слабощелочную среду при титровании кислоты и в слабокислую среду – при титровании основания. Следовательно, для *титрования слабых кислот подходят индикаторы, меняющие свою окраску в слабощелочной среде (например, фенолфталеин), а для титрования слабого основания – индикаторы, меняющие окраску в слабокислой среде (например, метиловый оранжевый).*

Существует еще одна характеристика каждого кислотно-основного индикатора – это *показатель титрования* (pT). Так называют значение pH , при котором наблюдатель наиболее отчетливо замечает изменение окраски

²⁶ Васильев В. П. Аналитическая химия: титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для ВУЗов. Книга 1. – 2-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.

индикатора и именно в этот момент считает титрование законченным. Очевидно, $pT = pH_{\text{к. т. т.}}$. Выбирая подходящий индикатор, надо стремиться к тому, чтобы величина pT была бы как можно ближе к теоретически рассчитанной величине $pH_{\text{т. экв.}}$. Обычно значение pT близко к середине интервала перехода. Но pT – плохо воспроизводимая величина. Разные люди, проводящие одно и то же титрование с одним и тем же индикатором, получают существенно различные значения pT . К тому же величина pT зависит от порядка титрования, то есть от направления изменения окраски. При титровании кислот и оснований с одним и тем же индикатором значения pT будут несколько различаться. Для одноцветных индикаторов (фенолфталеин и т. п.) величина pT зависит и от концентрации индикатора.

Одними из самых распространенных являются индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Примеры кислотно-основных индикаторов. Фенолфталеин (англ. *phenolphthalein*) – синтетический индикатор кислотности, краситель, в прошлом широко распространенное слабительное средство, известное во времена СССР как пурген. Относится к так называемым «стимулирующим слабительным».

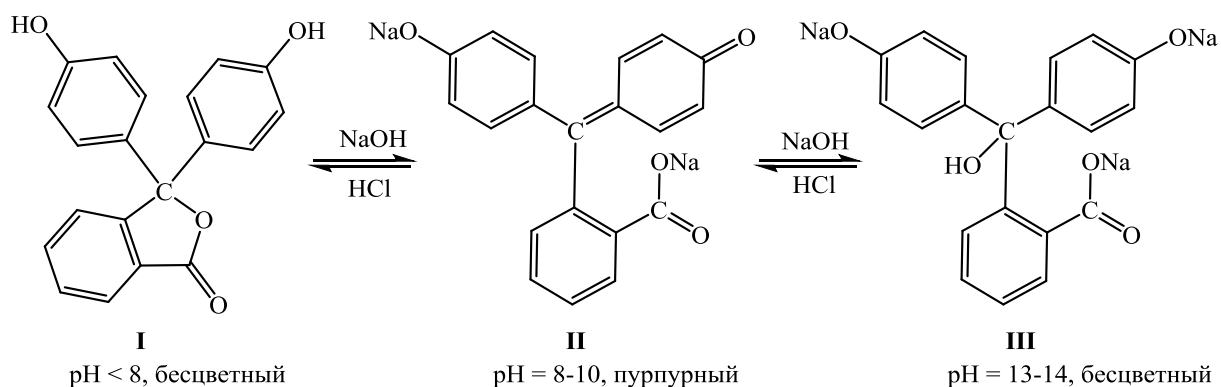
В первой половине прошлого века фенолфталеин применялся для «очищения кишечника» и как средство для похудения. На рекламе 1935-го года: «Первый шаг к стройности – слабительные капсулы Medilax... Для женщин, желающих улучшить свою фигуру, нет более предпочтительных слабительных. *Medilax* осторожно и безболезненно очищает как тонкую, так и толстую кишку, что очень важно для достижения стройности».²⁷

В настоящее время фенолфталеин как слабительное не применяется из-за выявленного большого числа побочных эффектов, в том числе канцерогенности.

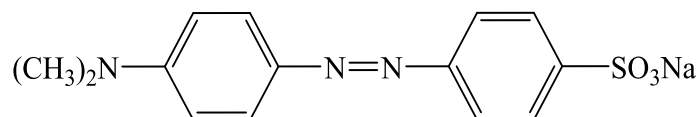
²⁷ 1. Малая медицинская энциклопедия. – М.: Медицинская энциклопедия. 1991–96 гг. 2. Первая медицинская помощь. – М.: Большая Российская Энциклопедия. 1994 г. 3. Энциклопедический словарь медицинских терминов. – М.: Советская энциклопедия. 1982–1984 гг. 4. Энциклопедический словарь Ф. А. Брокгауза и И. А. Ефрона. – С.-Пб.: Брокгауз-Ефрон (1890–1907).

Химически фенолфталеин представляет собой 4,4'-диокси-фталофенон. Эмпирическая формула фенолфталеина $C_{20}H_{14}O_4$. Молекулярный вес – 318,31 г/моль. Имеет вид бесцветного порошка. Фенолфталеин хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире. В воде растворим плохо.

Фенолфталеин – кислотно-основной индикатор (интервал перехода окраски при pH 8,2–9,8). При растворении фенолфталеина в разбавленных растворах щелочей он приобретает пурпурный цвет (соединение II) и обесцвечивается при прибавлении кислоты, а также в сильно щелочном растворе (соединение III):²⁸



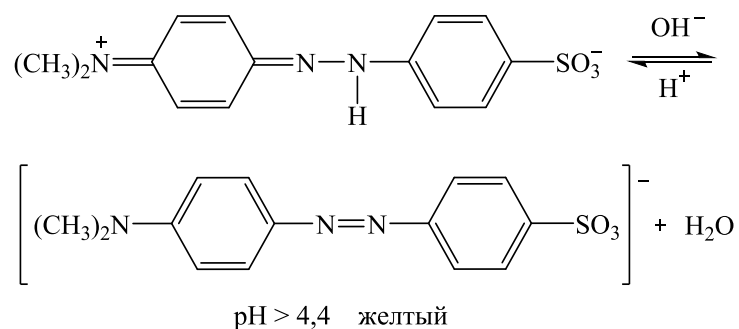
Метиловый оранжевый (метилоранж, англ. *Methyl orange*, гелиантин, натрия 4-(4-диметиламинофенилазо)бензолсульфонат) – известный кислотно-основной индикатор, синтетический органический краситель из группы азокрасителей, является солью натрия.



Внешний вид при обычных условиях: оранжево-желтые листочки или порошок, чешуйки. Метилоранж растворим в воде 0,2 г на 100 г, луч-

²⁸ Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин Н. С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 480 с.

ше в горячей. Изменяет цвет от красного (в кислотной среде (pH 3,1–4,4)), к оранжевому (в нейтральной) и желтому (в щелочной).



Построение и анализ кривых кислотно-основного титрования

Построение кривой титрования сильной кислоты

(0,1 M HCl) сильным основанием (0,1 M NaOH)

1. Расчет pH раствора до прибавления титранта. В растворе сильной кислоты: $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,1$ моль/л, pH = 1.

2. Расчет pH раствора при добавлении различных по объему порций титранта до точки эквивалентности. До точки эквивалентности процесс идет согласно уравнению реакции: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Так как продукты реакции не влияют на кислотность среды, то pH до точки эквивалентности будет определяться остаточным количеством соляной кислоты. Например, при добавлении к 25 мл 0,1 M раствора HCl 5 мл 0,1 M NaOH можно допустить, что 5 мл соляной кислоты нейтрализуется, 20 мл остается в растворе. Новая концентрация HCl $C_{\text{нов.}}(\text{HCl}) = [C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ост.}}(\text{HCl})] / V_{\text{общ.}} = 0,1 \cdot 20 / 30 = 0,067$ моль/л, откуда pH = 1,17.

3. Расчет pH в точке эквивалентности. В точке эквивалентности в растворе присутствует NaCl. Хлорид натрия – сильный электролит, не вступающий в реакцию с водой, поэтому pH = 7.

4. Вычисление pH раствора после точки эквивалентности. Определяется избытком титранта NaOH (табл. 17).

Таблица 17

Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 25,0 мл 0,1 М HCl

№	V титранта, мл	Расчеты	$[H^+]$	pH
1	5,0	$[H^+] = 20 \cdot 0,1 / 30$	0,067	1,17
2	10	$[H^+] = 15 \cdot 0,1 / 35$	0,043	1,37
3	15	$[H^+] = 10 \cdot 0,1 / 40$	0,025	1,60
4	20	$[H^+] = 5 \cdot 0,1 / 45$	0,011	1,95
5	23	$[H^+] = 2 \cdot 0,1 / 48$	0,004	2,38
6	24	$[H^+] = 1 \cdot 0,1 / 49$	0,002	2,69
7	24,5	$[H^+] = 0,5 \cdot 0,1 / 49,5$	0,001	3,00
8	24,6	$[H^+] = 0,4 \cdot 0,1 / 49,6$	0,0008	3,09
9	24,7	$[H^+] = 0,3 \cdot 0,1 / 49,7$	0,0006	3,22
10	24,8	$[H^+] = 0,2 \cdot 0,1 / 49,8$	0,0004	3,40
11	24,9	$[H^+] = 0,1 \cdot 0,1 / 49,9$	0,0002	3,70
12	25	Точка эквивалентности	10^{-7}	7,00
13	25,1	$[OH^-] = 0,1 \cdot 0,1 / 50,1$	$5 \cdot 10^{-11}$	10,30
14	25,2	$[OH^-] = 0,2 \cdot 0,1 / 50,2$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,60
15	25,3	$[OH^-] = 0,3 \cdot 0,1 / 50,3$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	10,77
16	25,4	$[OH^-] = 0,4 \cdot 0,1 / 50,4$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	10,90
17	25,5	$[OH^-] = 0,5 \cdot 0,1 / 50,5$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
18	30,0	$[OH^-] = 5 \cdot 0,1 / 55$	$1,11 \cdot 10^{-12}$	11,96
19	35,0	$[OH^-] = 10 \cdot 0,1 / 60$	$5,80 \cdot 10^{-13}$	12,22
20	50,0	$[OH^-] = 25 \cdot 0,1 / 75$	$3,03 \cdot 10^{-13}$	12,52

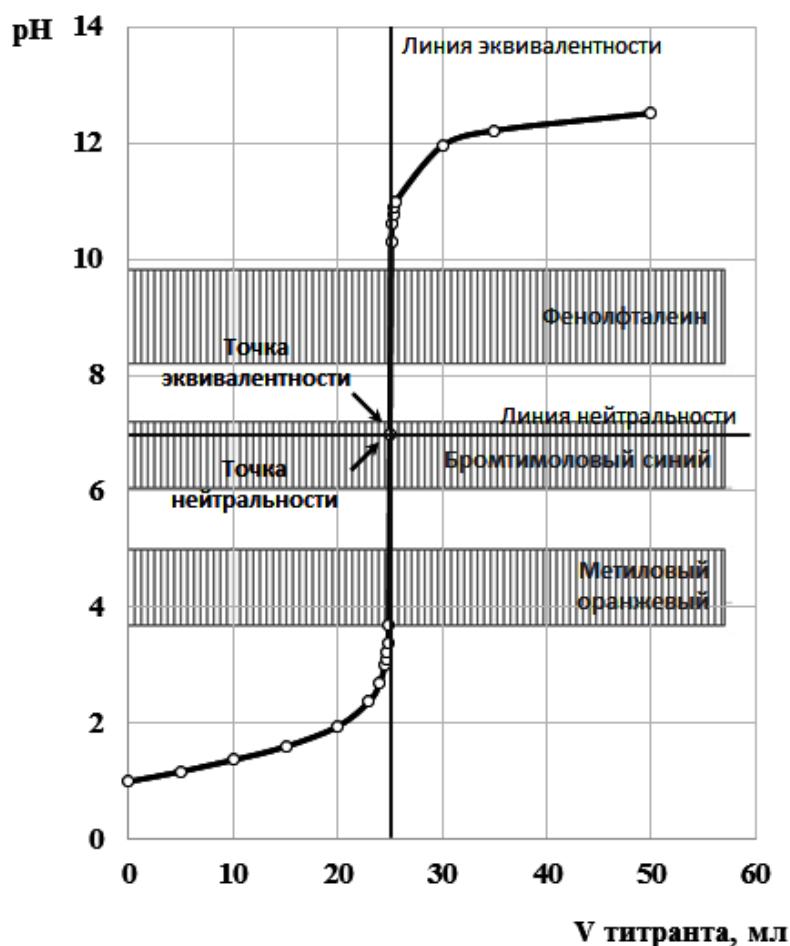


Рис. 59. Кривая титрования, описывающая изменение рН при приливании 0,1 М NaOH к 25,0 мл 0,1 М HCl

Построение кривой титрования слабой кислоты

(0,1 М CH₃COOH) сильным основанием (0,1 М NaOH)

1. *Расчет рН раствора до прибавления титранта.* При расчетах учитывают диссоциацию уксусной кислоты как слабого электролита. Таким образом:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 (\text{p}K_{\text{к.}} - \lg C_{\text{к.}}), \\ \text{pH} &= 1/2 (4,76 - \lg 0,1) = 2,88. \end{aligned}$$

2. *Расчет рН раствора при добавлении различных по объему порций титранта до точки эквивалентности.* При добавлении NaOH к раствору CH₃COOH идет реакция: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$. Образующийся ацетат натрия и не оттитрованная уксусная кислота образуют ацетатную буферную смесь, поэтому расчет рН раствора уксусной кислоты,

к которому прибавляют раствор гидроксида натрия до полной точки эквивалентности ведут, используя формулу для нахождения pH буферных систем, образованных слабой кислотой и ее солью: $pH = pK_{\text{к.}} - \lg (C_{\text{кисл.}} / C_{\text{соли.}})$. Например, при добавлении 5 мл раствора гидроксида натрия к 25 мл 0,1 М раствора CH_3COOH новая концентрация уксусной кислоты будет равна:

$$C_2 = (C_{1, \text{кисл.}} \cdot V_{2, \text{кисл.}}) / V_{\text{общ.}} = (0,1 \cdot 20) / 30 = 0,067 \text{ моль/л};$$

концентрация образовавшейся соли пропорциональна концентрации добавляемой щелочи, в нашем случае равна:

$$C_{\text{соли}} = (C_{1, \text{щел.}} \cdot V_{1, \text{щел.}}) / V_{\text{общ.}} = (0,1 \cdot 5) / 30 = 0,017 \text{ моль/л, отсюда}$$

$$pH = 4,76 - \lg (0,067 / 0,017) = 4,16.$$

3. В точке эквивалентности за pH отвечает образующаяся соль (ацетат натрия CH_3COONa), которая гидролизуеться в водных растворах, поэтому для расчета pH используют формулу:

$$pH = 7 - 1/2 \lg K_{\text{к.}} + 1/2 \lg C_{\text{соли.}}$$

Значение pH в нашем случае будет равно:

$$pH = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \lg 0,05 = 8,72.$$

Величина pH лежит в щелочной области, так как при гидролизе ацетата натрия образуется щелочь NaOH.

4. После точки эквивалентности pH будет определяться избытком добавляемой щелочи (табл. 18).

Таблица 18

Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 25,0 мл 0,1 М CH_3COOH

№	V титранта, мл	Расчет значения pH	pH
1	5	$pH = 4,76 - \lg (0,067 / 0,017)$	4,16
2	10	$pH = 4,76 - \lg (0,043 / 0,029)$	4,59
3	15	$pH = 4,76 - \lg (0,025 / 0,038)$	4,94
4	20	$pH = 4,76 - \lg (0,011 / 0,044)$	5,36
5	23	$pH = 4,76 - \lg (0,0042 / 0,048)$	5,82
6	24	$pH = 4,76 - \lg (0,002 / 0,049)$	6,15

№	V титранта, мл	Расчет значения pH	pH
7	24,5	$\text{pH} = 4,76 - \lg (0,001 / 0,049)$	6,45
8	24,6	$\text{pH} = 4,76 - \lg (0,0008 / 0,05)$	6,55
9	24,7	$\text{pH} = 4,76 - \lg (0,0006 / 0,05)$	6,68
10	24,8	$\text{pH} = 4,76 - \lg (0,0004 / 0,05)$	6,86
11	24,9	$\text{pH} = 4,76 - \lg (0,0002 / 0,05)$	7,16
12	25	$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \lg 0,05$	8,72
13	25,1	$C_{\text{NaOH}} = (0,1 \cdot 0,1) / 50,1 = 0,0002 \text{ (моль/л)}$	10,30
14	25,2	$C_{\text{NaOH}} = (0,2 \cdot 0,1) / 50,2 = 0,0004 \text{ (моль/л)}$	10,60
15	25,3	$C_{\text{NaOH}} = (0,3 \cdot 0,1) / 50,3 = 0,0006 \text{ (моль/л)}$	10,78
16	25,4	$C_{\text{NaOH}} = (0,4 \cdot 0,1) / 50,4 = 0,0008 \text{ (моль/л)}$	10,90
17	25,5	$C_{\text{NaOH}} = (0,5 \cdot 0,1) / 50,5 = 0,0010 \text{ (моль/л)}$	11,00
18	30,00	$C_{\text{NaOH}} = (5 \cdot 0,1) / 55 = 0,009 \text{ (моль/л)}$	11,96
19	35	$C_{\text{NaOH}} = (10 \cdot 0,1) / 60 = 0,017 \text{ (моль/л)}$	12,23
20	50	$C_{\text{NaOH}} = (25 \cdot 0,1) / 75 = 0,033 \text{ (моль/л)}$	12,52

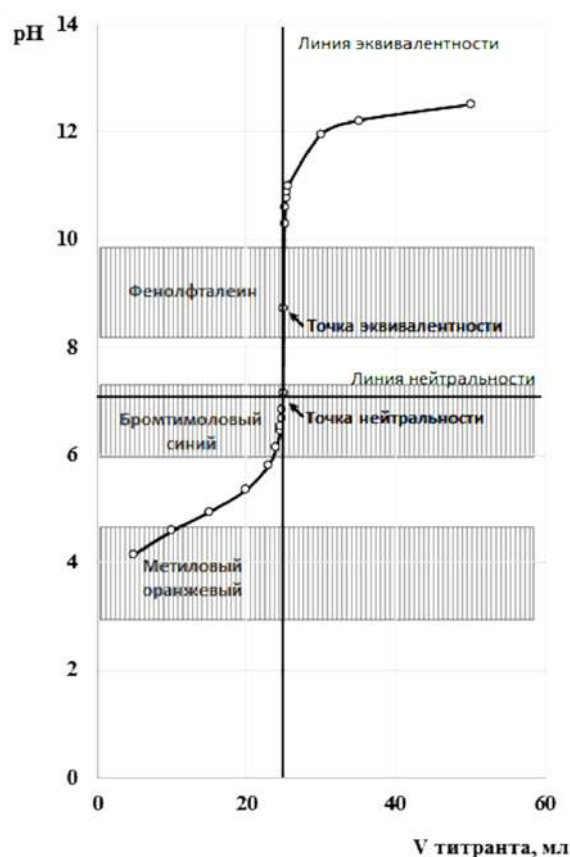


Рис. 60. Кривая титрования, описывающая изменение pH при приливании 0,1 M NaOH к 25,0 мл 0,1 M CH₃COOH

Построение кривой титрования многоосновной кислоты

(0,1 М Н₃РО₄) сильным основанием (0,1 М NaOH)

1. *Расчет первой точки на кривой титрования.* Находим рН в растворе Н₃РО₄ до прибавления NaOH. При расчетах рассматриваем диссоциацию только по первой ступени, так как диссоциация по второй и третьей ступеням пренебрежимо мала. Таким образом:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 - \lg C_{\text{H}_3\text{PO}_4}), \text{pH} = 1,56.$$

2. *Построение точек кривой титрования до первой точки эквивалентности.* Этот этап характеризуется образованием буферного раствора Н₃РО₄ + NaH₂РО₄ по реакции Н₃РО₄ + NaOH = NaH₂РО₄ + H₂O. Расчеты производят по формуле для нахождения рН буферных растворов:

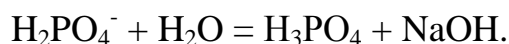
$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg (C_{\text{кисл.}} / C_{\text{соли}}).$$

Подлогарифмическое выражение показывает молярное соотношение образовавшейся соли и оставшейся кислоты. Образно выражаясь, добавляя 5 мл 0,1 М раствора щелочи, мы из 25 мл 0,1 М кислоты переводим в соль 5 мл, оставляя 20 мл в виде кислоты, поэтому:

$$\text{pH} = 2,12 - \lg 4 = 2,12 - 0,602 = 1,52.$$

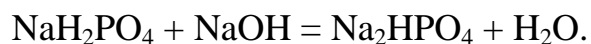
Учитывать разбавление растворов при их смешивании не имеет смысла, так как соотношение $C_{\text{кисл.}} / C_{\text{соли}}$ останется тем же самым.

3. *Расчет рН в первой точке эквивалентности.* Первая точка эквивалентности характеризуется образованием в растворе дигидрофосфата натрия NaH₂РО₄. Значение рН раствора в этой точке рассчитывается по формуле для нахождения рН гидролизующихся солей, образованных анионом слабой многоосновной кислоты и катионом сильного основания:



$$\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_{\text{д.1}} + \text{p}K_{\text{д.2}}), \text{pH} = 0,5 (2,12 + 7,21) = 4,67.$$

4. *Построение точек кривой титрования от первой до второй точек эквивалентности.* В этом промежутке имеет место сосуществование NaH₂РО₄ + Na₂НРО₄, обусловленное реакцией нейтрализации ортофосфорной кислоты по второй ступени:



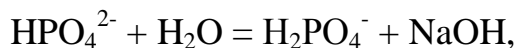
Расчеты величины рН проводятся аналогичным образом как в п. 2, с той лишь разницей, что роль кислоты в буферной системе выполняет дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , а соли – моногидрофосфат натрия Na_2HPO_4 . Формула выглядит следующим образом:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg (C_{\text{кисл.}} / C_{\text{соли}}).$$

Разбавление раствора можно опять же не учитывать, а только найти молярное соотношение форм необходимых для подстановки в формулу рН буферных систем, а именно $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} / C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$. Рассуждаем: после первой точки эквивалентности роль кислоты выполняет кислая соль NaH_2PO_4 , ее концентрацию принимаем за 0,1 М, а объем за 25 мл. При добавлении 5 мл 0,1 М раствора щелочи к такому раствору, мы, образно говоря, нейтрализуем 5 мл «кислоты», т. е. образуется 5 мл «соли» и остается 20 мл «кислоты». Таким образом, соотношение $C_{\text{кисл.}} / C_{\text{соли}}$ будет 20 / 5, а расчеты примут вид:

$$\text{pH} = 7,21 - \lg 20 / 5 = 6,61.$$

5. Вторая точка эквивалентности. Характеризуется присутствием в растворе моногидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Величина рН раствора в этой точке рассчитывается по формуле для нахождения рН гидролизующихся солей, образованных анионом слабой многоосновной кислоты и катионом сильного основания:



$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_{\text{д},2} + \text{p}K_{\text{д},3}), \quad \text{pH} = 0,5 (7,21 + 12,38) = 9,80.$$

6. Участок между второй и третьей точкой эквивалентности. Характеризуется присутствием $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$, определенного реакцией $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Расчеты величины рН сходны с расчетами в п. 2. и п. 4. Однако теперь в роли «кислоты» выступает дигидроортофосфат натрия NaH_2PO_4 , а в роли «соли» – ортофосфат натрия Na_3PO_4 .

7. Участок кривой титрования фосфорной кислоты, соответствующий диссоциации по третьей ступени, рассчитывается аналогично, однако, в области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, так

как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ($4,2 \cdot 10^{-13}$). Приводим значения необходимые для построения кривой титрования (табл. 19).

Таблица 19

Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 25,0 мл 0,1 М H_3PO_4

№	V титранта, мл	Нахождение pH	pH
Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$			
1	5	$\text{pH} = 2,12 - \lg 20 / 5$	1,52
2	10	$\text{pH} = 2,12 - \lg 15 / 5$	1,64
3	15	$\text{pH} = 2,12 - \lg 10 / 15$	2,30
4	20	$\text{pH} = 2,12 - \lg 5 / 20$	2,72
5	24	$\text{pH} = 2,12 - \lg 1 / 24$	3,50
6	24,5	$\text{pH} = 2,12 - \lg 0,5 / 24,5$	3,81
7	24,9	$\text{pH} = 2,12 - \lg 0,1 / 24,9$	4,52
8	25 – 1-я т. э.	$\text{pH} = 0,5 (2,12 + 7,21)$	4,67
Соотношение $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$			
9	25,1	$\text{pH} = 7,21 - \lg 24,9 / 0,1$	4,81
10	25,5	$\text{pH} = 7,21 - \lg 24,5 / 0,5$	5,52
11	26	$\text{pH} = 7,21 - \lg 24 / 1$	5,83
12	30	$\text{pH} = 7,21 - \lg 20 / 5$	6,61
13	35	$\text{pH} = 7,21 - \lg 15 / 10$	7,03
14	40	$\text{pH} = 7,21 - \lg 10 / 15$	7,39
15	49	$\text{pH} = 7 + 0,5 (\text{p}K_{\text{д},2} + \lg C_{\text{M}_2\text{HAn}})$ $\text{pH} = 7,21 - \lg 1 / 24$	8,59
16	49,5	$\text{pH} = 7,21 - \lg 0,5 / 24,5$	8,90
17	49,9	$\text{pH} = 7,21 - \lg 0,1 / 24,9$	9,61
18	50 – 2-я т. э.	$\text{pH} = 0,5 (7,21 + 12,38)$	9,80
Соотношение $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_3\text{PO}_4$			
19	50,1	$\text{pH} = 12,38 - \lg 24,9 / 0,1$	9,98
20	50,5	$\text{pH} = 12,38 - \lg 24,5 / 0,5$	10,69
21	51	$\text{pH} = 12,38 - \lg 24 / 1$	11,00
22	55	$\text{pH} = 12,38 - \lg 20 / 5$	11,78
23	60	$\text{pH} = 12,38 - \lg 15 / 10$	12,20
24	75 – 3-я т. э.	$\text{pH} = 7 + 0,5 (\text{p}K_{\text{д},3} + \lg C_{\text{M}_3\text{An}})$ $\text{pH} = 7 + 0,5 (12,38 - 1,60)$	12,39

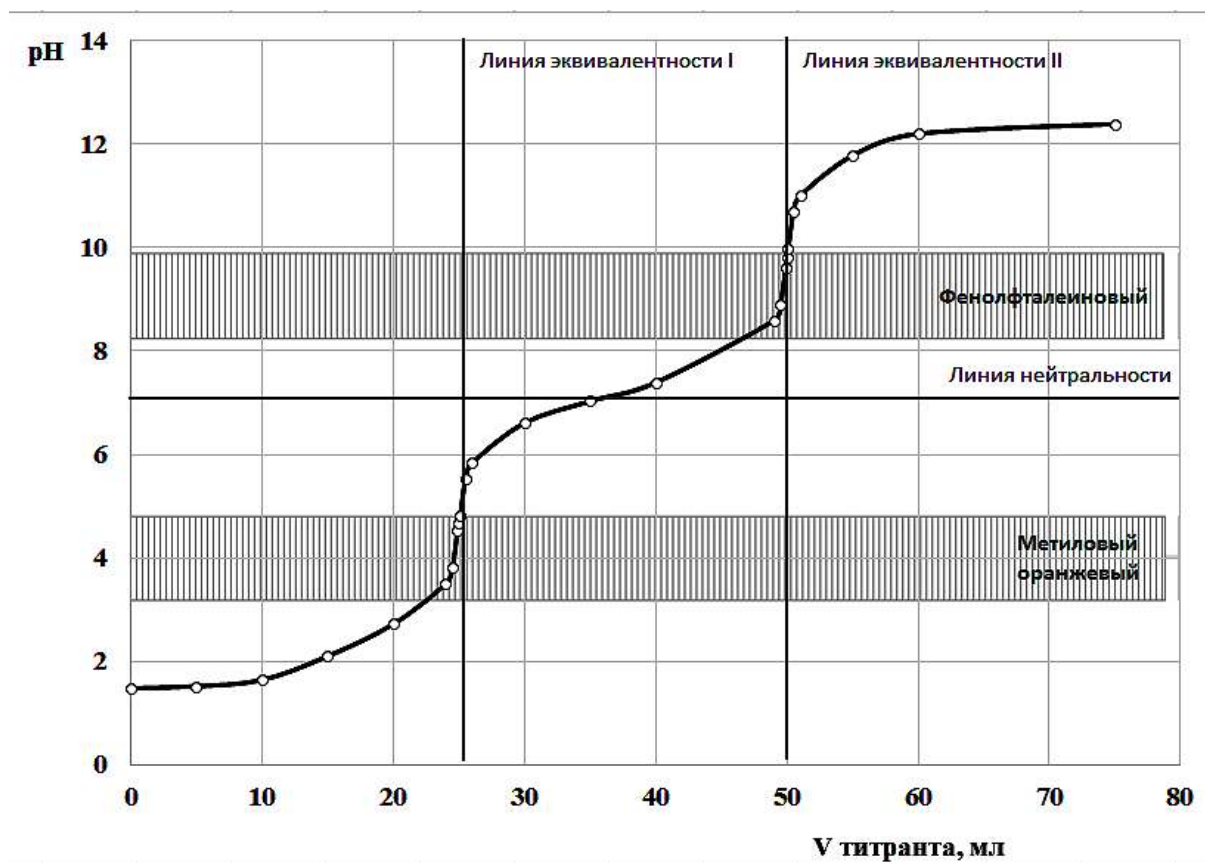


Рис. 61. Кривая титрования, описывающая изменение рН при приливании 0,1 М NaOH к 25,0 мл 0,1 М H_3PO_4

Влияние различных факторов на величину скачка рН в ходе кислотно-основного титрования

На величину скачка при кислотно-основном титровании влияют следующие факторы:

- концентрация титруемого вещества и титранта;
- сила титруемой кислоты или основания;
- температура;
- ионная сила раствора.

При уменьшении концентрации титруемого вещества и титранта величина скачка титрования уменьшается. Величина скачка уменьшается также при уменьшении силы титруемой кислоты или основания. Так, например, при титровании 0,1 М соляной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия величина скачка составляет примерно 10 единиц рН. При тех

же самых условиях величина скачка титрования щелочью раствора уксусной кислоты снижается на 4 единицы pH.

Температура и ионная сила раствора влияют в меньшей степени. При повышении температуры величина скачка уменьшается за счет увеличения константы автопротолиза воды. Аналогичным образом влияет на величину скачка ионная сила.

Индикаторные ошибки в кислотно-основном титровании

Методика титриметрического анализа многостадийна, и погрешности могут возникать на любом этапе анализа. В зависимости от причины своего возникновения погрешности могут быть систематическими и случайными. Систематические погрешности в свою очередь могут быть положительными, если определяемое вещество все время перетитровывается, и отрицательными, если недотитровывается. Одной из часто встречающихся погрешностей может быть несовпадение точки эквивалентности и pH индикатора. Изменение цвета индикатора происходит не абсолютно в точке эквивалентности, а раньше или позже, поэтому химик-аналитик допускает некоторую ошибку. Погрешности данного типа называются *индикаторными*.

Например, 0,1 н. раствор уксусной кислоты титруем 0,1 н. раствором сильной щелочи в присутствии метилового оранжевого. Исходное значение pH равно 2,87. В точке эквивалентности – 8,87. При добавлении к анализу метилового оранжевого раствор окрасится в красный цвет. Вскоре после прибавлении первых порций титранта pH станет 3,1, и раствор окрасится в оранжевый цвет, а при pH 4,4 раствор окрасится в желтый цвет, и титрование прекращается, хотя точка эквивалентности еще не наступила. Рассчитанное по полученным таким образом экспериментальным данным количество кислоты окажется ниже реального ее содержания, а индикаторная ошибка может достигать 85 %, если индикатор выбран неправиль-

но. При правильно выбранном индикаторе ошибка минимальна, и ее не учитывают.

Индикаторные погрешности в кислотно-основном титровании удобно разделить на четыре вида: *водородная, гидроксидная, кислотная и основная*.

Водородная индикаторная погрешность имеет место, если в конце титрования в растворе присутствует избыток протонов по сравнению с рТ. Такая погрешность возникает при недотитрованности сильной кислотой или перетитрованность ею. Величина водородной индикаторной погрешности может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta_{H^+} = \pm \frac{\nu(H^+)}{\nu(H^+)_{исх.}} = \pm \frac{C \cdot V}{C_0 \cdot V_0} = \pm \frac{10^{-pT} \cdot V}{C_0 \cdot V_0},$$

где $\nu(H^+)$ – остаточное количество протонов, моль;

$\nu(H^+)_{исх.}$ – исходное количество протонов, моль;

C – концентрация протонов остаточная, моль/л;

C_0 – концентрация протонов исходная, моль/л;

V – объем раствора после титрования, л;

V_0 – объем раствора до титрования, л.

Если концентрации титруемого вещества и титранта равны, то

$V = 2V_0$, тогда $\Delta_{H^+} = \pm (2 \cdot 10^{-pT}) / C_0$.

В случае *гидроксидной индикаторной ошибки* в конечной точке титрования в растворе остается больше гидроксид-ионов, чем в точке эквивалентности. Формула для расчета гидроксидной погрешности имеет вид:

$$\Delta_{OH^-} = \pm \frac{(10^{pT - pK_w} \cdot V)}{C_0 \cdot V_0} = \pm \frac{2 \cdot 10^{pT - pK_w}}{C_0}.$$

Например, при титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталейна титрование заканчивается при рН = 9 (рТ фенолфталейна = 9). Получается, что титрование заканчивается в щелочной среде, обусловленной перетитровыванием

кислоты и присутствием гидроксид-ионов в растворе. Рассчитаем гидроксидную ошибку титрования с фенолфталеином:

$$\Delta_{\text{OH}^-} = \pm \frac{2 \cdot 10^{\text{pT} - \text{pK}_w}}{C_0} = (2 \cdot 10^{9-14}) / 0,1 = (2 \cdot 10^{-5}) / 0,1 = 0,2 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,02 \, \%.$$

Кислотная индикаторная погрешность возникает в том случае, если в точке эквивалентности остается недотитрованная слабая кислота, а в случае *основной* – слабое основание. Эти погрешности почти всегда отрицательные. Величина кислотной погрешности представляет собой не что иное, как молярную долю недотитрованной кислоты.

Написав уравнение диссоциации кислоты в растворе получаем:

$K_d = ([\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]) / [\text{HA}]$, преобразовав уравнение, получим:

$$[\text{HA}] / [\text{A}^-] = [\text{H}^+] / K_d.$$

Поскольку НА кислота слабая, величина ее концентрации будет равна общей концентрации свободной кислоты в растворе, $[\text{A}^-]$ – концентрации соли. Так как каждый моль соли образуется в результате нейтрализации 1 моль кислоты, поэтому соотношение $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ можно рассматривать как отношение неоттитрованной кислоты к оттитрованной и считать мерой величины кислотной ошибки титрования.

Зная, что $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$, а $K = 10^{-\text{pK}}$, введем эти величины в уравнение:

$$\text{НА-ошибка} = \text{неоттитр. кислота} / \text{оттитр. кислота} = -10^{-\text{pT}} / -10^{-\text{pK}},$$

получим окончательную формулу:

$$\text{НА-ошибка} = 10^{\text{pK} - \text{pT}}.$$

В качестве примера рассмотрим процесс титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым.

Решение: Для выяснения типа ошибки необходимо найти рН в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK} + 1/2 C_{\text{соли}} \quad (\text{pH} = 8,74).$$

Так как pT индикатора равно 4, то в растворе еще остается неоттитрованная уксусная кислота. Так как уксусная кислота слабая, то она вызывает кислотную ошибку. Используем уравнение:

$$\text{НА-ошибка} = 10^{pK - pT} = 10^{4,76 - 4} = 10^{0,76} = 5,7,$$

откуда следует, что неоттитрованная часть будет относиться к оттитрованной как 5,7 : 1, отсюда получим, что ошибка составляет:

$$x = (5,7 / (5,7 + 1)) \cdot 100 \% = 84 \%.$$

Отсюда следует, что титровать уксусную кислоту в присутствии метилового оранжевого гидроксидом натрия ни в коем случае нельзя, так как ошибка существенно превышает допустимую.

Например, если титрование необходимо провести так, чтобы ошибка составила не более 0,1 %, то есть оставшаяся неоттитрованная часть составляла не более 0,1 % от общего количества (или не более 0,001 от количества оттитрованной кислоты), нужно, чтобы pT индикатора превышал бы pK не менее, чем на 3 единицы. Этому условию удовлетворяют такие индикаторы как фенолфталеин ($pT = 9$), крезоловый пурпурный ($pT = 8,2$) и т. п.

Щелочная ошибка титрования обусловлена наличием неоттитрованного основания, вычисляется аналогичным кислотной образом:

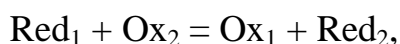
$$\begin{aligned} \text{МОН-ошибка} &= \text{неоттитр. основание} / \text{оттитров. основание} = \\ &= (10^{-(14 - pT)}) / 10^{-pK} = 10^{pK + pT - 14}. \end{aligned}$$

Титрование может быть достаточно точным, если щелочная ошибка равна или менее 10^{-3} , то есть $pK + pT - 14 \leq -3$ или $pT \leq 11 - pK$. Например, титрование аммиака ($pK = 4,76$) в растворе сильной кислотой должно осуществляться с индикатором с $pT \leq 6,25$: метиловый оранжевый ($pT = 4$), метиловый красный ($pT = 5,5$) и т. п.

Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительным титрованием, или редоксиметрией, называют определение веществ титрованием растворами окислителей

или восстановителей, другими словами, с помощью окислительно-восстановительных реакций (ОВР). При этом методы титрования растворами окислителей называют оксидиметрией, а методы титрования растворами восстановителей – редуциметрией. Редокс-методы – важнейшие фармакопейные методы количественного анализа. В общем виде ОВР можно изобразить:



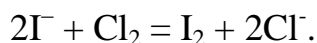
где Red_1 – восстановленная форма первого соединения;

Ox_1 – окисленная форма первого соединения;

Red_2 – восстановленная форма второго соединения;

Ox_2 – окисленная форма второго соединения.

Для примера возьмем процесс:



В данном случае в растворе будет две пары Ох/Ред: $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$:

где Red_1 – восстановленная форма первого соединения – I^- ;

Ox_1 – окисленная форма первого соединения – I_2 ;

Red_2 – восстановленная форма второго соединения – Cl^- ;

Ox_2 – окисленная форма второго соединения – Cl_2 .

Таким образом, в ходе титрования создаются как минимум две пары Ред/Ох. Для каждой пары характерен свой стандартный электродный потенциал E^0 и потенциал, создавшийся в конкретных условиях E . Чем больше потенциал, тем больше окислительная способность окисленной формы данной пары и меньше восстановительная способность восстановленной формы, и наоборот, чем меньше потенциал, тем более выражены восстановительные свойства восстановленной формы и менее окислительные – окисленной. Возможность протекания ОВР характеризует электродвижущую силу (ЭДС) реакции, которую можно найти по формуле:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}.$$

Протекание реакции в прямом направлении возможно, если $\text{ЭДС} > 0$.

В нашем случае возьмем стандартные электродные потенциалы $E^0(I_2/2I^-) = 0,54 \text{ В}$, $E^0(Cl_2/2Cl^-) = 1,36 \text{ В}$.

Так как $E^0(Cl_2/2Cl^-) > E^0(I_2/2I^-)$, то Cl_2 принимаем за окислитель, а I^- – восстановитель. ЭДС = $1,36 - 0,54 = 0,82 \text{ В}$. ЭДС > 0, следовательно, реакция протекает в прямом направлении.

Однако стандартные условия рассчитаны на то, что потенциал окислительно-восстановительной пары установлен в условиях: давление 1 Бар = $10^5 \text{ Па} = 750,06 \text{ мм рт. ст.}$; температура $298,15 \text{ К} = 25^\circ\text{С}$ и концентрация ионов редокс-пары равная 1 моль/л. Реальные же условия отличаются от таковых, поэтому значение электродного потенциала необходимо рассчитывать для реальных условий. Ключевой расчетной формулой является уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox] \cdot f_{Ox}}{[Red] \cdot f_{Red}},$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,312 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль ;

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм редокс-системы, моль/л;

$[Ox]$, $[Red]$ – их молярные концентрации, моль/л;

f_{Ox} , f_{Red} – коэффициенты активности.

$E = E^0$ при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении. Подставляя $T = 298,15 \text{ К}$ и числовые значения констант в уравнение, получаем для 25°С :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot f_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \cdot f_{\text{Red}}}.$$

Классифицируют редокс-методы в зависимости от природы главного титранта, который применяют для данного конкретного случая титрования индивидуального соединения или отдельных компонентов анализируемой смеси веществ (например, перманганатометрия, хроматометрия, титанометрия и т. д.).

Реакции, которые применяются в методе окислительно-восстановительного титрования, должны отвечать общим требованиям, которые относятся к реакциям в титриметрическом анализе, то есть должны проходить быстро, количественно, стехиометрично.

Наиболее важными факторами, которые влияют на скорость окислительно-восстановительных реакций, являются:

1) значение окислительно-восстановительного потенциала редокс-системы, так как ЭДС редокс-реакции определяется разностью потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}};$$

2) формы существования в растворе реагирующих ионов, например, ионы железа: Fe^{3+} , $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Редокс-системы, в состав которых входят данные ионы, сильно отличаются друг от друга;

3) концентрации реагирующих веществ;

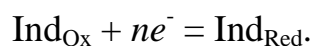
4) температура реакционной смеси;

5) природа реагирующих веществ, характер среды, присутствие катализаторов и т. п.²⁹

²⁹ 1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.
2. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Высш. шк. 1982. – 306 с.

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования, переход окраски индикатора

Окислительно-восстановительное титрование может быть как безиндикаторным (перманганатометрия), так и с использованием индикатора. В случае если титрование проходит без индикатора, роль указателя наступления конечной точки титрования играет сам реагент, имеющий окраску. В индикаторном титровании используют *индикатор-реагент* или *редокс-индикатор*, которые изменяют свою окраску в зависимости от потенциала раствора. Окислительно-восстановительные индикаторы могут быть *обратимыми* и *необратимыми*. *Обратимые индикаторы* меняют окраску обратимо при потенциале раствора в точке эквивалентности или вблизи нее и не разрушаются. *Необратимые* индикаторы меняют окраску с изменением химической структуры необратимо. У обратимых редокс-индикаторов окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску. Изменение окраски происходит с изменением потенциала раствора. Полуреакцию можно представить следующим образом:



Потенциал редокс-пары описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}.$$

Как и для кислотно-основных индикаторов предполагают, что при приблизительно одинаковой интенсивности окраски окисленной и восстановленной форм индикатора человеческий глаз способен воспринимать окраску одной из форм, когда концентрация этой формы в 10 раз больше концентрации другой формы. То есть, когда $[\text{Ind}_{\text{Ox}}] / [\text{Ind}_{\text{Red}}] > 10$, воспринимается окраска окисленной формы, а при $[\text{Ind}_{\text{Red}}] / [\text{Ind}_{\text{Ox}}] > 10$ – восстановленной. Следовательно, окраска окисленной формы проявляется, начиная с потенциала раствора равного:

$$E \geq E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E^0 + \frac{0,059}{n},$$

а окраска восстановленной формы – с потенциала:

$$E \leq E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 0,1 = E^0 - \frac{0,059}{n}.$$

Объединяя эти выражения, получаем уравнение для нахождения интервала окраски индикатора:

$$pT = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Наиболее резко окраска индикатора меняется при равновесном отношении обеих форм, то есть при значении потенциала равного:

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg 1 = E^0.$$

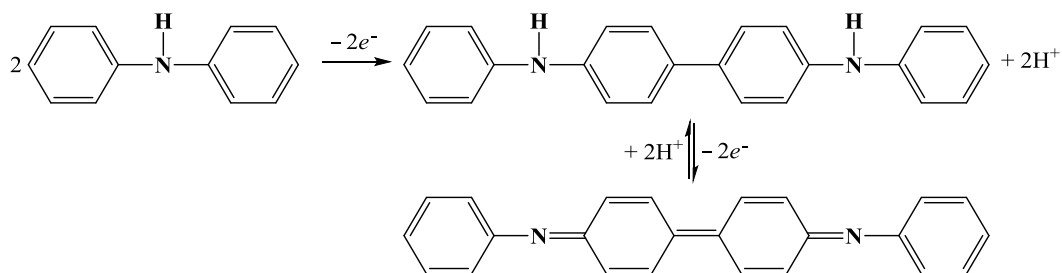
Примеры некоторых окислительно-восстановительных индикаторов приведены в табл. 20.

Таблица 20

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E^0 , В	Цвет формы индикатора	
		Окисленная	Восстановленная
Индигокармин	-0,125 (pH = 7) 0,291 (pH = 0)	Синий	Бесцветный
Метиленовая синь	0,011 (pH = 7) 0,532 (pH = 0)	Синий	Бесцветный
Дифениламин	0,76	Фиолетовый	Бесцветный
Фенилантраниловая кислота	1,00	Фиолетовый	Бесцветный
<i>N</i> -Этоксихризоидин	0,76	Бледно-желтый	Красный
Ферроин	1,06	Бледно-голубой	Красный

Одним из первых предложенных обратимых редокс-индикаторов является дифениламин $(C_6H_5)_2NH$. Предполагают, что в присутствии окислителей в растворе дифениламин переходит сперва в бесцветную форму дифенилбензидина, которая в свою очередь переходит в дифенилдифенохинондиимин:

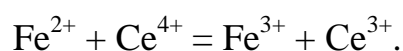


Интервал перехода окраски лежит в пределах $E = 0,76 \pm 0,0295$ В.

К *необратимым* окислительно-восстановительным индикаторам относятся метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный. При потенциале раствора, равном потенциалу точки эквивалентности, они окисляются необратимо.

Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривые окислительно-восстановительного титрования – это графическое представление изменения потенциала раствора в зависимости от объема прибавляемого титранта. Их построение производят в координатах $E-V(T)$, где E – потенциал раствора в данный момент титрования, $V(T)$ – объем прибавляемого титранта. Можно также построить в координатах «потенциал – степень оттитрованности исследуемого вещества». Первостепенной функцией построения кривой титрования в окислительно-восстановительной титриметрии является подбор индикатора. Рассмотрим построение кривой титрования на примере титрования раствора соли двухвалентного железа (восстановитель) солью четырехвалентного церия (окислитель):



Допустим нам необходимо оттитровать 25 мл 0,1 М раствора соли Fe^{2+} 0,1 М раствором соли Ce^{4+} . Вспоминаем основополагающую формулу для нахождения потенциала раствора:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

Алгоритм построения кривой титрования такой же как и при построении кислотно-основных кривых: значения до точки эквивалентности → значение в точке эквивалентности → после точки эквивалентности до 100 % избытка титранта.

1. Значения E раствора до точки эквивалентности будут определяться потенциалом пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Допустим, добавили 5 мл раствора соли церия, тогда соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 5/20$. Тогда:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + \left(\frac{0,059}{1} \right) \lg \left(\frac{5}{20} \right) = 0,734 \text{ В.}$$

2. Значение E раствора в точке эквивалентности, когда в растворе оттитрованы все Fe^{2+} , но нет еще избытка Ce^{4+} :

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2}.$$

В нашем случае $E = (1 \cdot 0,77 + 1 \cdot 1,44) / (1 + 1) = 1,105 \text{ В.}$

3. После точки эквивалентности все ионы железа будут уже в виде Fe^{3+} , а к Ce^{3+} , который будет находиться в растворе, будут добавляться Ce^{4+} , создавая пару $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Поэтому после точки эквивалентности потенциал раствора следует рассчитывать по соотношению концентраций ионов церия. Например, при добавлении 50 мл раствора соли церия, когда избыток его после точки эквивалентности составит 25 мл, величина E будет определяться отношением:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1,44 + \left(\frac{0,059}{1} \right) \lg \left(\frac{25}{25} \right) = 1,44 \text{ В.}$$

Таблица 21

Данные для построения кривой титрования 25 мл 0,1 М раствора соли Fe^{2+}

0,1 М раствором соли Ce^{4+}

№	V(T), мл	Расчет потенциала раствора	E , В
1	5	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (5 / 20)$	0,73
2	10	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (10 / 15)$	0,76
3	15	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (15 / 10)$	0,78
4	20	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (20 / 5)$	0,81
5	24	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (24 / 1)$	0,85
6	24,5	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (24,5 / 0,5)$	0,87
7	24,9	$E = 0,77 + (0,059 / 1) \lg (24,9 / 0,1)$	0,91

№	V(T), мл	Расчет потенциала раствора	E, В
8	25,0	$E = (1 \cdot 0,77 + 1 \cdot 1,44) / (1 + 1)$	1,105
9	25,1	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (0,1 / 25)$	1,30
10	25,5	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (0,5 / 25)$	1,34
11	26	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (1 / 25)$	1,36
12	30	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (5 / 25)$	1,40
13	35	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (10 / 25)$	1,42
14	40	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (15 / 25)$	1,43
15	50	$E = 1,44 + (0,059 / 1) \lg (25 / 25)$	1,44

По полученным данным строят кривую в координатах $E-V(T)$ (рис. 62).

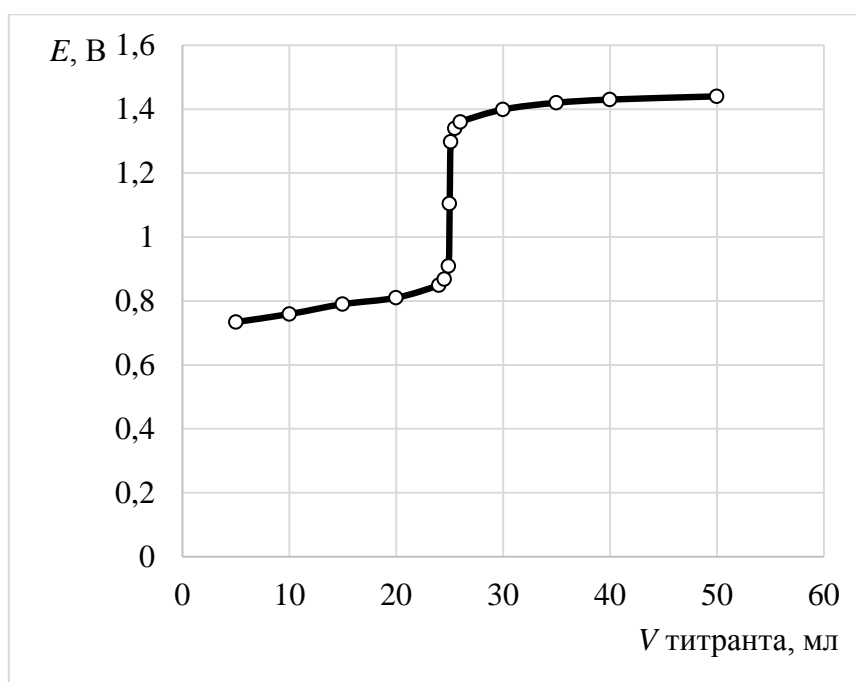


Рис. 62. Кривая титрования 0,1 М раствора соли Fe^{2+} 0,1 М раствором соли Ce^{4+}

Четкий скачок титрования прослеживается в области E от 0,85 В до 1,4 В, точке эквивалентности соответствует $E = 1,105$ В. Для фиксации точки эквивалентности в качестве индикаторов подходят ферроин ($pT = 1,06 \pm 0,059$ В) и фенилантраниловая кислота ($pT = 1,0 \pm 0,059$ В).

Влияние различных факторов на величину скачка потенциала в ходе окислительно-восстановительного титрования

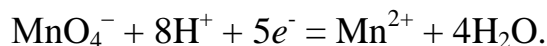
На скачок окислительно-восстановительного титрования влияет значение реальных окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар, участвующих в реакции. Следовательно, скачок титрования зависит от тех же самых факторов, что и реальные потенциалы пар, а именно: от концентрации окисленных и восстановленных форм, температуры, кислотности среды, присутствия посторонних веществ, ионной силы раствора.

Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическое титрование (или перманганатометрия) – метод количественного определения веществ (восстановителей, реже окислителей и веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением в качестве титранта раствора перманганата калия KMnO_4 . Метод включен во все известные Фармакопеи.

На направление протекания реакции с перманганатом калия влияет кислотность раствора, поэтому основополагающая реакция перманганатометрии в зависимости от pH раствора записывается по-разному.

Кислая среда ($\text{pH} < 7$): перманганат ион MnO_4^- восстанавливается до иона марганца Mn^{2+} , окраска раствора при этом меняется с фиолетово-малиновой до бесцветной, реакция идет по уравнению:



Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ имеет высокое значение и равен 1,51 В, поэтому перманганатом калия в кислой среде можно оттитровать очень широкий спектр веществ, восстановителей по отношению к MnO_4^- . С ростом концентрации протонов реальный потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ повышается, одновременно возрастает эффективность перманганат-иона как окислителя:

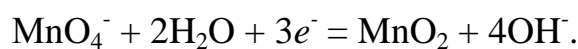
$$E = E^0 + \left(\frac{0,059}{n} \right) \lg \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]^a \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]^c} \right),$$

где a , b и c – стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции. Расчет редокс-потенциала E по уравнению Нернста для процесса восстановления MnO_4^- будет выглядеть следующим образом:

$$E = 1,51 + \left(\frac{0,059}{5} \right) \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right).$$

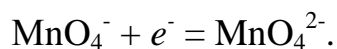
Поскольку в кислой среде происходит переход $5e^-$ от восстановителя к перманганат-ионам, то молярная масса эквивалента $M_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = M / 5 = 31,61$ г экв./моль.

Нейтральная среда ($pH = 7$): перманганат ион MnO_4^- восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 , окраска раствора меняется с фиолетово-малиновой до бурой (от взвеси диоксида марганца), реакция протекает по уравнению:



Стандартный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ равен 0,60 В, что значительно меньше значения пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, и говорит о том, что перманганат-ионы более эффективные окислители в кислой среде.

Щелочная среда ($pH > 7$): перманганат ион MnO_4^- восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} , реакция идет по уравнению:



Стандартный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ равен 0,56 В, что значительно меньше, чем значение E у пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, и меньше, чем у пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$.

Все вышесказанное указывает на эффективность перманганата калия как окислителя в кислой среде и ослабление окислительной активности в нейтральной и щелочной средах.

Фиксация конечной точки титрования. В ходе перманганатометрического титрования обычно не применяют специальных индикаторов, так как сам перманганат калия имеет интенсивную окраску, изменяющуюся

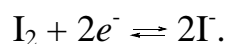
ся в ходе восстановления. Прибавление одной избыточной капли титранта приводит к появлению розовой окраски раствора, что указывает на наступление точки эквивалентности. Однако окраска неустойчива, так как избыточное количество перманганат-ионов в растворе реагирует с образовавшимися ионами марганца Mn^{2+} по уравнению:



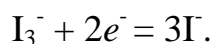
Добавление кислоты смещает равновесие в сторону обратной реакции, однако, этот процесс необходимо учитывать, чтобы не перетитровать.

Иодометрическое титрование

В основе метода иодометрического титрования лежит полуреакция:



Реакция обратима, ее направление зависит от условий. Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I_3^- , поэтому при титровании протекает реакция:



I_2 – окислитель средней силы, I^- – восстановитель средней силы, поэтому в иодометрии применяют окислительные свойства иода и восстановительные свойства иодидов. Иодометрия является универсальным методом и применяется для определения и восстановителей, и окислителей.

Условия иодометрического титрования:

– титруют в нейтральной, кислой или слабощелочной средах ($pH \leq 9$), так как в сильнощелочной среде образуется гипоиодид-ион:



Гипоиодид ион – сильный окислитель, окисление титранта приводит к завышенным результатам титрования. Поэтому анализируемый раствор подкисляют серной кислотой;

– титрование проводят на холоде, так как I_2 – летучее соединение; кроме того, при повышенной температуре понижается чувствительность индикатора;

– реакция между определяемым веществом и иодидом калия протекает во времени, поэтому, выделившийся в результате реакции, иод титруют спустя 5–7 мин.;

– вследствие плохой растворимости иода в воде при определении окислителей добавляют *избыток* KI. Выделившийся в результате реакции замещения иод хорошо растворяется в растворе KI. Кроме того, избыток иодида калия способствует ускорению реакции в требуемом направлении;

– реакция замещения протекает в затемненном месте без доступа воздуха, так как свет ускоряет окисление I^- кислородом воздуха до I_2 , это приводит к завышенным результатам титрования;

– высокая точность титрования обусловлена применением специфического чувствительного индикатора – *крахмала*; раствор крахмала должен быть свежеприготовленным. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с иодом адсорбционно-комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Прочность комплекса зависит от концентрации иода в растворе: чем она выше, тем устойчивее комплекс. Особенность применения крахмала как индикатора заключается в том, что его добавляют в конце титрования, когда концентрация иода в пробе мала, и раствор имеет соломенно-желтую окраску. В присутствии крахмала раствор приобретает синюю окраску, титрование продолжают до обесцвечивания раствора. Если крахмал добавить в начале титрования, когда концентрация иода в растворе высока, образуется прочный комплекс, для разрушения которого требуется избыток титранта, при этом проба окажется перетитрована.

Иодометрическое определение восстановителей выполняют *методом прямого титрования*. Титрант – раствор иода, который готовят растворением точной навески смеси I_2 с KI ($I_2 + KI = KI_3$) в дистиллированной воде высокой степени очистки. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла во избежание окисления иодида и его улетучивания.

Прямым иодометрическим титрованием определяют As^{3+} , As^{5+} (после предварительного восстановления), Sn^{2+} , Hg^{2+} и другие металлы.

Индикатор – крахмал, который добавляют в начале титрования, точку эквивалентности фиксируют по появлению синего окрашивания раствора от избыточной капли раствора иода.

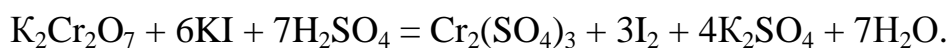
Иодометрическое определение окислителей выполняют *методом замещения* по следующей схеме:

1) в колбу для титрования помещают избыток раствора KI, раствор подкисляют серной кислотой и добавляют анализируемый раствор окислителя. Колбу с реакционной смесью накрывают часовым стеклом и помещают на 5 мин в затемненное место. При этом протекает реакция замещения, в результате которой образуется эквивалентное количество I_2 ;

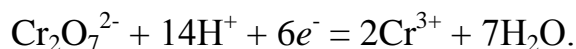
2) окрашенный в бурый цвет раствор иода титруют раствором тиосульфата натрия с использованием в качестве индикатора крахмала, который добавляют в конце титрования;

Препарат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не относится к стандартным веществам, так как может не соответствовать своей химической формуле (кристаллизационная вода при хранении выветривается) и разрушаться ферментными тиобактериями. Кроме того, раствор тиосульфата натрия неустойчив при хранении, подвержен автоокислению. Поэтому готовят рабочий раствор, точную концентрацию которого устанавливают при титровании стандартного раствора дихромата калия.

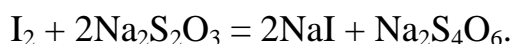
Титр рабочего раствора тиосульфата натрия устанавливают методом замещения, так как прямое титрование невозможно вследствие нестехиометричности реакции тиосульфата натрия с дихроматом калия. Определение проводят в присутствии серной кислоты и избытка иодида калия. При этом известное количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ замещается на эквивалентное количество иода:



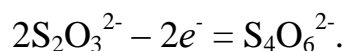
$M_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 6$, делим на 6, так как в полуреакции восстановления дихромат-иона одна частица окислителя принимает шесть электронов:



Выделившийся в результате реакции иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



$M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 1$, делим на 1, так как в полуреакции окисления тиосульфата натрия переход осуществляется одного электрона от одной частицы тиосульфат-иона:



Молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия рассчитывают по стандартной формуле без учета концентрации иодида калия:

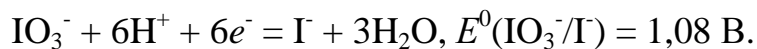
$$C_9(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C_9(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ тогда}$$

$$C_9(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = [C_9(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] / V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Другие случаи окислительно-восстановительного титрования

Кроме перманганометрии и иодометрии используются также *иодатометрия, броматометрия, бромометрия, нитритометрия* и некоторые другие.

В основе метода *иодатометрии* лежит полуреакция:



В качестве титранта в иодатометрии применяют иодат калия KIO_3 . В качестве индикатора используют свежеприготовленный раствор крахмала и некоторые красители.

В основе метода *броматометрии* лежит полуреакция:



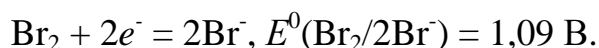
В качестве титранта в броматометрии применяют бромат калия KBrO_3 . KBrO_3 и Br^- бесцветны. При броматометрическом титровании пер-

вая же избыточная капля бромата калия взаимодействует с образовавшимися бромид-ионами:



Образующийся бром окрашивает раствор в бледно-желтый цвет, однако, окраска не настолько интенсивна, чтобы ее использовать для фиксации конечной точки титрования, поэтому титрование проводят в присутствии окислительно-восстановительных индикаторов: метилового оранжевого, нейтрального красного, которые в кислой среде окрашивают титруемый раствор в красный цвет. После наступления точки эквивалентности указанные индикаторы бромруются бромом, вследствие чего обесцвечиваются, и титрование прекращают.

В основе метода *бромометрии* лежит полуреакция:

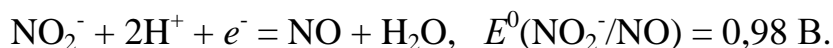


В качестве титранта в бромометрии применяют бромат-бромидную смесь $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$, так как раствор брома неустойчив и токсичен. Бром образуется в бромат-бромидной смеси по реакции:



Принцип применения индикатора аналогичный тому, что применяется в броматометрии – молекулярный бром бромует индикатор.

В качестве титранта в *нитритометрии* применяют нитрит натрия NaNO_2 . Метод фармакопейный, широко применяется в анализе различных фармацевтических препаратов, основан на полуреакции, протекающей в кислой среде:



С повышением кислотности среды окислительные свойства нитрит-иона возрастают. Для фиксации конечной точки титрования применяют внутренние и внешние индикаторы. В качестве внутренних используют такие индикаторы как *тропеолин 00* (переход окраски из красной в желтую), нейтральный красный (переход окраски из красно-фиолетовой в синюю)

и некоторые другие. В качестве внешнего индикатора чаще всего применяют иодид-крахмальную бумагу.

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования появляются тогда, когда применяют редокс-индикаторы. Эти ошибки обусловлены разницей между конечной точкой титрования, определенной в присутствии индикатора, и редокс-потенциалом в точке эквивалентности. Раствор может быть как недотитрован (отрицательная индикаторная ошибка), так и перетитрован (положительная индикаторная ошибка).

В качестве примера определим индикаторную ошибку при титровании восстановителя (определяемое вещество) окислителем (титрант).

Допустим, раствор недотитрован, то есть потенциал в конечной точке титрования меньше, чем в точке эквивалентности. Тогда потенциал раствора в данный момент времени определяется потенциалом пары недотитрованного вещества согласно уравнению Нернста.

В нашем случае присутствует избыток восстановленной формы – Red.

Индикаторная ошибка X будет отражать долю остатка восстановленной формы от общего количества восстановленной и окисленной форм:

$$X = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}] + [\text{Red}]} \cdot 100 \, \%$$

Разделим числитель и знаменатель вышеуказанной дроби на $[\text{Red}]$:

$$X = \frac{100 \, \%}{\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + 1}$$

Находим отношение $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ в конечной точке титрования, когда $E = E_X$, из выражения реального потенциала редокс-пары титруемого вещества и подставляем его в приведенное выше уравнение:

$$E = E_X^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \frac{(E - E_X^0) \cdot n}{0,059},$$

или

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 10^{\frac{(E - E_X^0) \cdot n}{0,059}}.$$

Откуда

$$X = \frac{100 \%}{10^{\frac{(E - E_X^0) \cdot n}{0,059}} + 1}.$$

Последняя формула определяет абсолютную величину индикаторной ошибки X в случае титрования восстановителя окислителем, когда восстановитель недотитрован. Если в конечной точке титрования выполняется условие $[\text{Ox}]/[\text{Red}] > 1$, то выражение можно применять в приближенной форме:

$$X = 10^{\frac{(E - E_X^0) \cdot n}{0,059}} \cdot 100 \%.$$

Эта формула приемлема для расчета очень маленьких индикаторных погрешностей, когда в конечной точке титрования $[\text{Ox}]/[\text{Red}] > 10^3$.

Осадительное титрование

Осадительное титрование – метод титриметрического анализа, когда определяемое вещество (ион) количественно переводят в осадок, а о его количестве судят по объему затраченного рабочего раствора. При этом от гравиметрического определения анализ отличается принципиально тем, что массу осадка учитывать не нужно!

К реакциям осаждения предъявляются следующие требования:

- 1) осадок должен быть практически нерастворим и быстро выпадать;
- 2) осаждаемое вещество должно быть хорошо растворимо в воде и не образовывать мути;

3) должна быть возможность четко фиксировать точку эквивалентности;

4) не должно быть искажений результатов за счет побочных реакций и явлений адсорбции посторонних веществ.

В зависимости от основного реагента, применяемого в анализе методы осадительного титрования подразделяют:

AgNO_3 – аргентометрия;

KNCS , NH_4NCS – тиоцианатометрия;

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – меркурометрия;

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – меркуриметрия и т. д.

Методы осаждения можно проклассифицировать по наличию индикатора – титрование *с индикатором* и *без индикатора*.

Индикаторы метода осадительного титрования

В осадительном титровании используют три типа индикаторов: *осадительные, металлохромные и адсорбционные*.

Осадительными индикаторами называются индикаторы, образующие с титрантом окрашенные осадки. Например, хромат калия в аргентометрии.

Металлохромные индикаторы – индикаторы, образующие с титрантом окрашенные соединения. Классическим примером является такой индикатор как соль железа (III) в тиоцианатометрическом методе определения серебра.

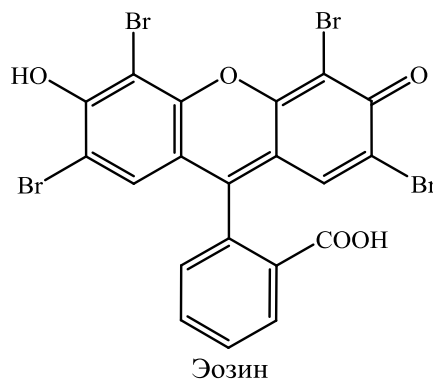
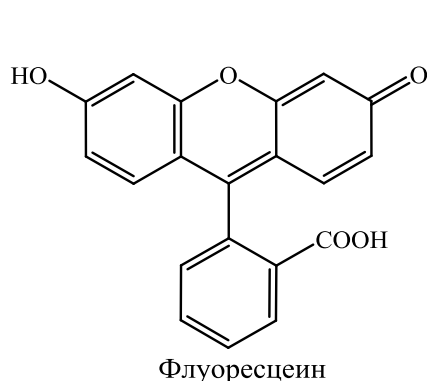
Адсорбционные индикаторы – индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком в ходе титриметрического анализа сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности.

Типичные адсорбционные индикаторы – флуоресцеин и эозин. Растворы флуоресцеина и эозина имеют очень красивый цвет: у флуоресцеина – ярко-желто-зеленый (широко используют при подкрашивании воды для обнаружения утечек из трубопроводов, подкрашивания шампуней, пен,

солей для ванн и т. п.), эозина – интенсивный желтовато-красный (применяют главным образом для изготовления чернил и карандашей, губной помады, румян, для окрашивания бумаги, моторных топлив, биологических препаратов и т. п.).

Флуоресцеин (диоксифлуоран, уранин А) – органическое соединение, флуоресцентный краситель. Изменяет свой цвет с желтовато-зеленого в растворе на розовый при адсорбции на осадке.

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) – органическое вещество, ксантеновый краситель. Изменяет свой цвет с желтовато-красного в растворе на красно-фиолетовый при адсорбции на осадке.



Механизм действия адсорбционных индикаторов. Рассмотрим случай, когда титрование раствора хлорида натрия нитратом серебра проводят в присутствии флуоресцеина (HInd). В процессе титрования образуется осадок хлорида серебра белого цвета.

До точки эквивалентности на поверхности осадка адсорбируются одноименные ионы Cl^- , поэтому поверхность осадка заряжена отрицательно. Отрицательно заряженная поверхность не дает адсорбироваться отрицательно заряженным ионам индикатора Ind^- , образующихся в процессе диссоциации индикатора по схеме:



В это время окраска раствора обусловлена окраской свободного индикатора – желто-зеленой. В точке эквивалентности хлорид-ионы оказываются практически все связаны. Избыточная капля раствора нитрата се-

ребра приводит к появлению в растворе избытка ионов серебра, которые, адсорбируясь на осадке, придают ему положительный заряд. Положительно заряженная поверхность осадка и отрицательно заряженные анионы индикатора притягиваются, в результате образуется адсорбционный комплекс розово-красного цвета. Таким образом, окраска из желто-зеленой переходит в розовую, что сигнализирует об окончании титрования.

Принцип выбора индикатора. Выбор индикатора основывается на том же самом принципе, что и в любом другом типе титриметрического анализа. Используют кривую титрования, а подходит тот индикатор, у которого зависящая от объема титранта величина, в осадительном титровании pM или pA , лежит в области скачка титрования. Кроме того, очень важным является то, чтобы соединение с индикатором было более растворимо, чем соединение, образующееся по основной реакции. Приведем пример. Скачок на кривой титрования $0,1 M$ раствора хлорида натрия $0,1 M$ раствором нитрата серебра лежит в пределах от 2,04 до 6,05 ($\Delta pAg = 4,01$). Выбирают такой ион-индикатор, который образует с ионами титранта окрашенное соединение. pM для соединения с индикатором находят исходя из произведения растворимости соединения.

Кривые осадительного титрования

Чаще всего кривые осадительного титрования строят в координатах $pM-V(T)$ или $pA-V(T)$, где $pM = -\lg[M^{n+}]$ – показатель концентрации ионов металла; $pA = -\lg[A^{n-}]$ – показатель концентрации аниона; $V(T)$ – объем прибавляемого титранта. Вместо объема прибавляемого титранта $V(T)$ можно использовать и степень оттитрованности.

Рассмотрим расчет и построение кривой титрования 25 мл $0,1 M$ раствора $NaCl$ $0,1 M$ раствором $AgNO_3$.

В начальной точке кривой значение pAg не определено, так как до титрования ионы серебра в растворе отсутствуют.

1. Нахождение pAg в растворе до точки эквивалентности осуществляется исходя из произведения растворимости осадков:

$$PP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

При добавлении 1 мл раствора титранта концентрация $[Ag^+] = x$, $[Cl^-] = x + (24 \cdot 0,1) / 26$, где 24 – образно говоря, объем раствора хлорида натрия с концентрацией 0,1 моль/л, 26 – общий объем раствора после прибавления 1 мл титранта к 25 мл раствора хлорида натрия. Так как количество хлорид-ионов, образующихся при диссоциации $AgCl$, ничтожно мало, то их концентрацией можно пренебречь. Таким образом, выражение для расчета PP_{AgCl} принимает вид:

$$PP_{AgCl} = x \cdot (24 \cdot 0,1) / 26, \text{ отсюда } x = 1,9 \cdot 10^{-9}, \text{ т. е. } [Ag^+] = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л).}$$

$$pAg = -\lg 1,9 \cdot 10^{-9} = 8,71.$$

2. Расчет pAg в точке эквивалентности осуществляется с использованием только значения произведения растворимости.

$$PP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]. \quad \text{Так как } [Ag^+] = [Cl^-], \quad \text{то}$$
$$[Ag^+] = \sqrt{PP}, \quad [Ag^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } pAg = -\lg 1,33 \cdot 10^{-5} = 4,87.$$

3. После точки эквивалентности концентрация ионов серебра определяется избытком титранта, без учета ионов серебра в осадке. Например, добавление титранта ($AgNO_3$) объемом 25,1 мл приводит к тому, что появляется избыток титранта, равный 0,1 мл. Тогда $[Ag^+] = 0,1 \cdot 0,1 / 50,1 = 1,99 \cdot 10^{-4}$, где 0,1 – избыточный объем раствора $AgNO_3$, 0,1 – концентрация этого раствора (моль/л), 50,1 – общий объем раствора (мл). $pAg = -\lg 1,99 \cdot 10^{-4} = 3,70$.

Таблица 22

Данные для построения кривой титрования 25 мл 0,1 М раствора NaCl
0,1 М раствором AgNO₃

№	V(T), мл	Расчет потенциала раствора	[Ag ⁺], моль/л	pAg
1	5	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 30) / (20 \cdot 0,1)$	$2,67 \cdot 10^{-9}$	8,57
2	10	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 35) / (15 \cdot 0,1)$	$4,15 \cdot 10^{-9}$	8,38
3	15	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 40) / (10 \cdot 0,1)$	$7,12 \cdot 10^{-9}$	8,15
4	20	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 45) / (20 \cdot 0,1)$	$1,60 \cdot 10^{-8}$	7,80
5	24	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 49) / (20 \cdot 0,1)$	$8,70 \cdot 10^{-8}$	7,06
6	24,5	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 49,5) / (20 \cdot 0,1)$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	6,75
7	24,9	$[Ag^+] = (ПР_{AgCl} \cdot 49,9) / (20 \cdot 0,1)$	$8,88 \cdot 10^{-7}$	6,05
8	25,0	$[Ag^+] = \sqrt{ПР}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,87
9	25,1	$[Ag^+] = 0,1 \cdot 0,1 / 50,1$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	3,70
10	25,5	$[Ag^+] = 0,5 \cdot 0,1 / 50,5$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	3,00
11	26	$[Ag^+] = 1 \cdot 0,1 / 51$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	2,71
12	30	$[Ag^+] = 5 \cdot 0,1 / 55$	$0,90 \cdot 10^{-2}$	2,04
13	35	$[Ag^+] = 10 \cdot 0,1 / 60$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,78
14	50	$[Ag^+] = 0,1 \cdot 0,1 / 75$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	1,48

Используя значения, приведенные в табл. 22, строим кривую титрования (рис. 63).

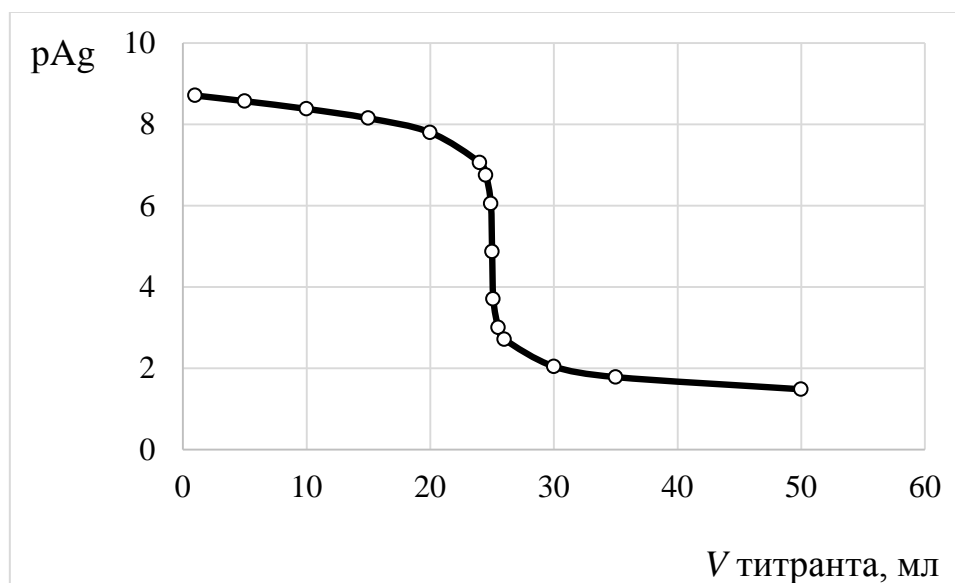


Рис. 63. Кривая титрования 0,1 М раствора NaCl
0,1 М раствором AgNO₃

Скачок титрования ΔpAg лежит в интервале примерно от 2,8 до 6,2. Поэтому при индикаторной фиксации конечной точки титрования следует использовать такой индикатор, который бы изменял свои видимые свойства в указанном интервале.

Влияние различных факторов на скачок кривой осадительного титрования. На величину скачка на кривой осадительного титрования влияют следующие факторы:

1) концентрации растворов исследуемого вещества и титранта: чем больше концентрации, тем больше скачок титрования;

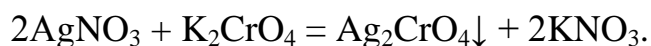
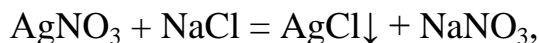
2) растворимость образующегося при титровании осадка: чем ниже растворимость осадка, тем протяженнее скачок на кривой титрования. Например, если титровать растворы KCl , KBr и KI одинаковой концентрацией раствором $AgNO_3$, то образуются осадки галогенидов серебра с различной растворимостью и, соответственно, $\Delta p\Gamma$: $PP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ($\Delta p\Gamma = 2$), $PP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$ ($\Delta p\Gamma = 4$), $PP_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ($\Delta p\Gamma = 8$). Рассчитанные величины скачков титрования увеличиваются от вещества с большей растворимостью ($AgCl$) к веществу с меньшей растворимостью (AgI).

Аргентометрия

Аргентометрическое титрование можно реализовать четырьмя методами: метод Гей-Люссака, метод Мора, метод Фаянса-Фишера и метод Фольгарда.

Метод Гей-Люссака (1832) заключается в прямом титровании галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра без применения каких-либо индикаторов. Точку эквивалентности фиксируют визуально по прекращению выпадения осадка. Метод отличается высокой точностью, однако, очень редко применяется из-за большой продолжительности анализа (приходится ждать просветления раствора после каждой вновь добавленной капли титранта).

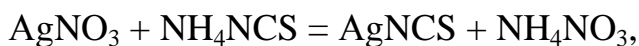
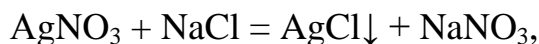
Метод Мора (1856) заключается в прямом титровании галогенид-ионов в присутствии хромат-ионов CrO_4^{2-} стандартным раствором нитрата серебра. Об окончании титрования свидетельствует появление красно-бурого осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 при добавлении первых капель избытка нитрата серебра:



Однако не следует титровать до красно-бурой окраски осадка. Такой подход приведет к перетитровыванию. Достаточно оттитровать до появления персикового оттенка осадка, сигнализирующего о начале появления красно-бурого осадка, разбавленного осадком белого цвета AgCl .

Среда при титровании должна быть нейтральной или слабощелочной. В щелочной среде нитрат серебра реагирует с щелочами, а в кислой не будет образовываться осадок с индикатором, так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах.

Метод Фольгарда (роданометрический метод) (1870) заключается в том, что к порции раствора исследуемого вещества прибавляют точно измеренный объем стандартного раствора нитрата серебра. При этом добавляемый объем должен быть в количестве значительно превышающем необходимое для полного осаждения хлорид-ионов. Избыток AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония в кислой среде в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Избыточная капля титранта образует с индикатором комплекс $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ кроваво-красного цвета. Опять же не стоит дожидаться насыщенной окраски, достаточно проявления оттенка, указывающего на появление хромата серебра, образующегося с избытком титранта. При этом протекают следующие реакции:



Метод Фаянса (1923) заключается в определении галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов (флуоресцеин, эозин и т. д.) (см. выше).

Другие методы осадительного титрования

Тиоцианатометрия – метод осадительного титрования, в котором в качестве рабочего раствора применяют раствор тиоцианата аммония. В качестве определяемого вещества служат соли серебра, а в качестве индикатора – $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Меркурометрия – метод осадительного титрования в котором, в качестве рабочего раствора применяют раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В качестве определяемого вещества служат хлориды и иодиды, а в качестве индикатора – тиоцианатные комплексы железа или дифенилкарбазид.

Сульфатометрия – метод осадительного титрования, в котором в качестве рабочего раствора используют раствор серной кислоты. В качестве определяемых веществ служат соли бария, а в качестве индикаторов – металлохромные индикаторы из группы азокрасителей, например *нитхром-мазо*.

Комплексонометрическое (хелатометрическое) титрование

Метод *комплексонометрического титрования* (комплексонометрия) основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами – комплексонами, в частности, аминополикарбоновыми кислотами и их солями. Комплексоны образуют с ионами металлов прочные комплексы состава 1:1 (комплексонаты), что исключает ступенчатое комплексообразование и упрощает анализ и сопутствующие ему расчеты. Метод комплексонометрического титрования обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л) и точностью (погрешность 0,1–0,3 %), быстрый и простой в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селектив-

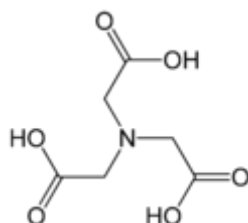
ность), что обеспечило его широкое применение в практике химического анализа.

В фармации комплексометрическое титрование используют для количественного определения препаратов кальция (хлорид, глюконат, лактат и др.), цинка (оксид и сульфат, цинк-инсулин), железа (глицерофосфат, лактат, сахарат, аскорбинат, сульфат и др.), кобальта (цианокобаламин, коамид, ферковен), препаратов, содержащих соли магния, висмута, ртути, свинца и других металлов. Широко применяют комплексометрию и при анализе воды, в частности, при определении ее жесткости, обусловленной присутствием солей кальция и магния. При анализе различных минералов и растительного сырья метод комплексометрического титрования позволяет проводить определение разных элементов при их совместном присутствии. Большое значение комплексометрия имеет при анализе промышленных отходов и сточных вод, а также при определении экологической чистоты природных объектов. Косвенной комплексометрией методами обратного и заместительного титрования можно определять анионы (сульфаты, фосфаты, арсенаты, оксалаты и др.), образующие малорастворимые соединения с катионами, титруемыми комплексонами.³⁰

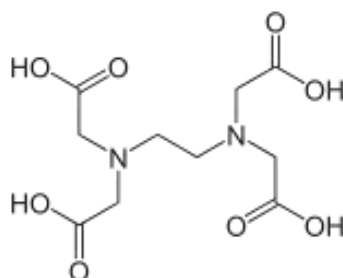
Комплексоны – это специальные органические реагенты класса аминополикарбоновых кислот, являющиеся полидентатными лигандами, связывающие ионы металлов по типу внутрикомплексных солей. Способность комплексонов связывать ионы металлов в прочные комплексы нашла широкое применение в аналитической химии. Многие комплексоны были давно известны из практики. Например, нитрилотриуксусная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота были запатентованы в 1935–1940 фирмой «I. G. Farben Industry» в качестве умягчителей воды и выпускались под торговыми названиями «Трилон А» и «Трилон Б» соответственно. Комплексоны настолько прочно связывают ионы некоторых металлов, что

³⁰ Комплексометрическое титрование. Методические указания / Сост. А. И. Стеценко. – СПб.: СПХФА, 1992. – 39 с.

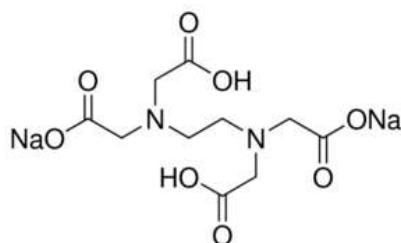
последние не удается даже обнаружить в водном растворе. Высокая устойчивость обусловлена замыканием циклов. Высокая прочность комплексов и одновременно великолепная их растворимость в воде позволила найти комплексонам широкое применение в промышленности и в быту. Цюрихский профессор Г. Шварценбах (1904–1978) в 1945 г. начал углубленно изучать комплексоны, а в 1949 г. предложил их использовать. Он и ввел в науку термин «комплексоны» для органических лигандов группы поликарбоновых кислот. Уже тогда на основе его исследований швейцарской фирмой «Зигфрид» были выпущены первые комплексоны: нитрилотриуксусная кислота – комплексон I, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) – комплексон II и ее двунатриевая соль (ЭДТА) – комплексон III.³¹



Нитрилотриуксусная кислота, комплексон I



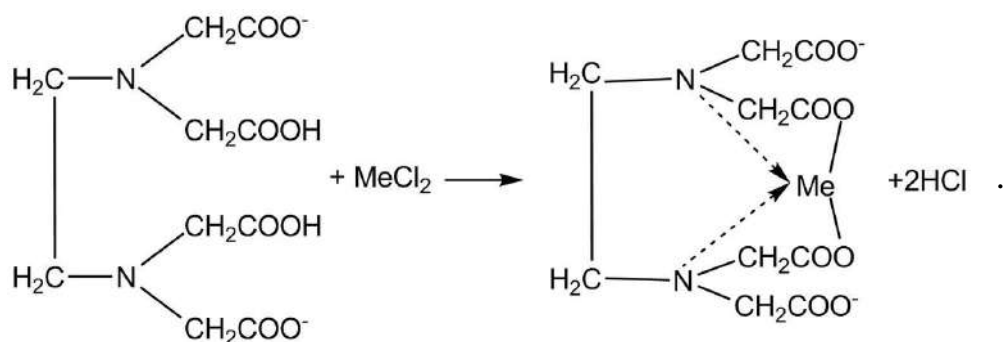
ЭДТУ (ЭДТУК), этилендиаминтетрауксусная кислота, комплексон II



ЭДТА, трилон Б, комплексон III

³¹ Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Иностранная литература, 1955. – 187 с.

При комплексонометрическом титровании чаще всего применяют ЭДТА, так как он значительно лучше растворим в воде, чем сама кислота. ЭДТА образуется по реакции обмена между щелочью и ЭДТУ. Образование двузамещенной соли обусловлено тем, что первые две константы диссоциации значительно больше третьей и четвертой. На практике рабочим раствором является дигидрат двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Реакция между ЭДТА и солью металла может быть записана следующим образом:



Реакция солей металлов с ЭДТА имеет ряд особенностей, которые помогли ей завоевать столь широкое применение:

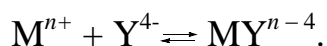
- 1) образуется бесцветный, хорошо растворимый в воде, прочный комплекс металла с ЭДТА, обладающий определенным составом, отвечающим мольному соотношению атома металла к комплексону 1:1;
- 2) реакция образования комплексона обратима и может быть сдвинута в желаемую сторону при изменении параметров среды, чаще всего pH;
- 3) в результате реакции выделяются протоны, изменяя pH среды, и, как следствие, равновесие в растворе, поэтому реакцию следует проводить при определенном значении pH в буферном растворе.

Устойчивость комплексонатов:

истинная и условная константы устойчивости

Оценку устойчивости комплексонатов осуществляют с помощью констант устойчивости. Различают *истинную* и *условную* константы.

В растворе реализуется реакция образования комплексоната по схеме:



Константа этого равновесия называется истинной концентрационной константой образования или устойчивости комплексоната $K_{уст.}$:

$$K_{уст.} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}.$$

Истинная (концентрационная) константа устойчивости не зависит от концентрации ионов и кислотности раствора. Значение константы устойчивости зависит от природы металла, растворителя, ионной силы раствора и температуры. Чем больше по значению константа, тем устойчивее комплексонат. Значения логарифмов некоторых констант приведены в таблице 23.

Таблица 23

Логарифмы констант устойчивости комплексонов с ЭДТА
в водном растворе при 20 °С и ионной силе раствора равной 0,1³²

Ионы	$\lg K_{уст.} (MY^{n-4})$	Ионы	$\lg K_{уст.} (MY^{n-4})$
Ba ²⁺	7,8	Ni ²⁺	18,6
Mg ²⁺	8,7	Cu ²⁺	18,8
Ca ²⁺	10,7	Hg ²⁺	21,8
Fe ²⁺	14,3	Cr ³⁺	23,0
Al ³⁺	16,1	Th ⁴⁺	23,0
Co ²⁺	16,3	Ce ⁴⁺	24,2
Ce ³⁺	16,4	Fe ³⁺	25,1
Cd ²⁺	16,5	U ⁴⁺	29,5
Zn ²⁺	16,5	Bi ³⁺	25,2
Pb ²⁺	18,0	Zr ⁴⁺	27,9

³² Комплексонометрическое титрование. Методические указания / Сост. А. И. Стеценко. – СПб.: СПХФА, 1992. – 39 с.

Реакция комплексообразования может быть использована, если она протекает с достаточной полнотой, то есть на 99,99 %. При этом в точке эквивалентности концентрация неоттитрованных ионов металла составляет 0,01 % от исходной концентрации. Тогда по уравнению константы устойчивости, приведенному выше, можно вычислить ее значение, которое будет соответствовать такой степени оттитрованности:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{0,9999}{0,0001 \cdot 0,0001} = 10^8.$$

Таким образом, количественно комплексонометрическое титрование можно осуществить, если константа устойчивости комплексоната не менее 10^8 или $\lg K_{\text{уст.}} = 8$!

Однако необходимо помнить, что на устойчивость комплекса влияют кислотность среды и дополнительные комплексообразователи, что учитывают в условной концентрационной константе устойчивости, значение которой может ответить на вопрос о возможности проведения титрования при различных значениях pH. Влияние pH среды в комплексонометрическом титровании учитывают с помощью коэффициента конкурирующей реакции $\alpha(Y^{4-})$, отражающего протонирование лиганда Y^{4-} и представляющего собой мольную долю ионов Y^{4-} в общей концентрации несвязанного с металлом комплексона $C(Y)$, находящегося в различных формах протонирования $C(Y) = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$.³³

$$\alpha[Y^{4-}] = \frac{[Y^{4-}]}{C(Y)}, \text{ отсюда } [Y^{4-}] = \alpha[Y^{4-}] \cdot C(Y).$$

Подставляя полученное выражение в уравнение для расчета константы $K_{\text{уст.}}$, получаем:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot \alpha[Y^{4-}] \cdot C(Y)},$$

³³ Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник. – 6-е изд. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 688 с.

$$K'_{\text{уст.}} = \alpha \cdot K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot C(\text{Y})}.$$

Значения $\alpha[\text{Y}^{4-}]$ при различных значениях pH приведены в таблице 24.

Таблица 24

Значения $\alpha(\text{Y}^{4-})$ для ЭДТА в водных растворах
при различных значениях pH

pH	$\alpha(\text{Y}^{4-})$	pH	$\alpha(\text{Y}^{4-})$
1,0	$5,7 \cdot 10^{-18}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	13,0	1,0
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	14,0	1,0

С увеличением pH $\alpha[\text{Y}^{4-}]$ также увеличивается.

При $\text{pH} \geq 12$ константа условная концентрационная $K'_{\text{уст.}}$ и истинная концентрационная $K_{\text{уст.}}$ равны, так как $\alpha = 1$:

$$K'_{\text{уст.}} = K_{\text{уст.}} \cdot 1.$$

Используя значения констант, можно определить возможность комплексометрического титрования. Кроме того, необходимым условием применения металлохромного индикатора в том, что комплекс металла с индикатором должен быть менее устойчивым, чем комплекс ЭДТА с металлом.

Индикаторы комплексометрического титрования

Фиксировать точку эквивалентности при комплексометрическом титровании можно четырьмя способами:

- 1) с помощью металлохромных индикаторов;
- 2) в результате алкалиметрического титрования протонов, выделившихся в ходе реакции между солью металла и ЭДТА;

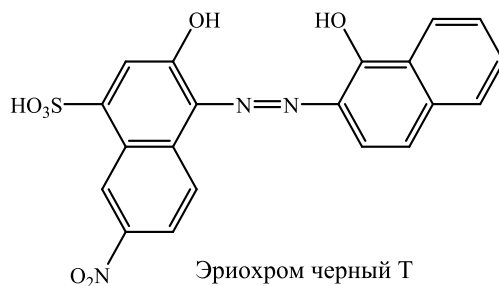
3) физико-химическими методами анализа;

4) с индикаторами – специфичными реагентами на каждый катион. Например, к раствору, содержащему соль железа(III), прибавляют тиоцианат-ионы, раствор окрашивается в ярко-красный цвет. При титровании раствором ЭДТА этой смеси происходит реакция обмена, в ходе которой комплекс железа с тиоцианат-ионами распадается, а комплекс железа с ЭДТА образуется – раствор обесцвечивается.

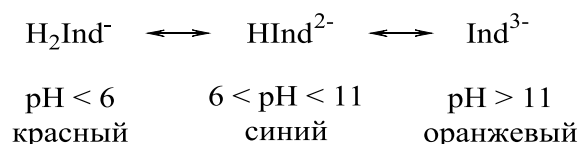
Самым распространенным способом является применение металлохромных индикаторов.

Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы) – органические красители, образующие с ионами металла окрашенные комплексы менее устойчивые по сравнению с их комплексонами. Комплексы «металл–индикатор» отличаются по цвету от цвета свободных ионов и от комплексов «металл–ЭДТА». Приведем примеры некоторых металлохромных индикаторов.

Эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ–00). Является азокрасителем и обладает свойствами слабой трехосновной кислоты H_3Ind .



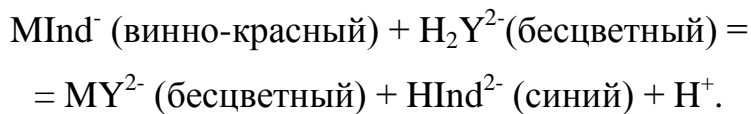
Окраска индикатора зависит от pH среды:



Чаще всего указанный индикатор применяют в интервале pH от 6 до 11. При данном значении pH эриохром черный Т образует комплексы с металлами винно-красного цвета:

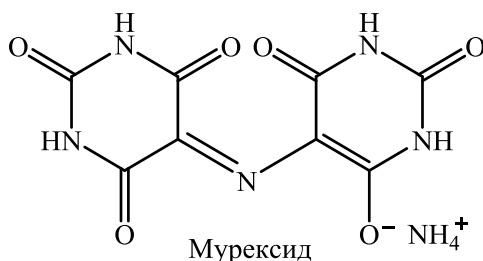


При титровании раствором ЭДТА комплекс ($MInd^-$) разрушается, так как ионы металла связывает ЭДТА в более прочный комплекс (MY^{2-}), а анионы индикатора, высвобождаясь, окрашивают раствор в синий цвет:



Так как реакции сопровождаются выделением протонов, а окраска индикатора и свойства комплекса металла с ЭДТА зависят от pH среды, поэтому титруют в присутствии буферного раствора.

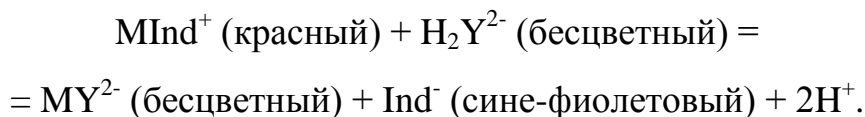
Мурексид. Аммонийная соль пурпуровой кислоты (пурпурат аммония) $HInd$.



Анион этого индикатора Ind^- вступает в реакцию с катионами металлов с образованием окрашенных комплексов, окраска которых зависит от pH. Например, ионы Ca^{2+} оттитровывают ЭДТА с мурексидом при $pH = 10,8-13,2$. В этих условиях комплекс индикатора с металлом имеет красный цвет, а индикатор сине-фиолетовый:



Эти комплексы также разрушаются в ходе титрования раствором ЭДТА с образованием более устойчивых комплексов:



Интервал перехода окраски индикатора так же, как и индикаторов других типов титрования, основывается на том, что при условии примерно одинаковой интенсивности окраски индикатора до точки эквивалентности и после нее, человеческий глаз начинает видеть окраску при ее соотноше-

нии с другой окраской 10/1, то есть формула интервала перехода окраски (ИПО) будет выглядеть следующим образом:

$$\text{ИПО} = \Delta pM = \lg K_{\text{уст.}}(\text{M-Ind}) \pm 1.$$

Значения логарифмов некоторых констант устойчивости $\lg K_{\text{уст.}}$ представлены в табл. 25.

Таблица 25

Значения логарифмов констант устойчивости $\lg K_{\text{уст.}}$ комплексов катионов металлов состава 1:1 с некоторыми индикаторами в водных растворах при комнатной температуре

Катион	Хромовый темно-синий	Эриохром черный Т	Ксиленовый оранжевый	Мурексид
Mg^{2+}	8,5	7,0	—	—
Ca^{2+}	9,28	5,4	—	5,0
Sr^{2+}	7,11	—	—	—
Ba^{2+}	6,2	3,0	—	—
Cu^{2+}	—	—	—	17,9
Zn^{2+}	10,5	12,9	6,1	3,1
Cd^{2+}	—	—	—	3,2
Bi^{3+}	—	—	5,5	—
Mn^{2+}	—	9,6	—	—
Fe^{2+}	—	—	5,7	—
Ni^{2+}	—	—	4,8	11,3

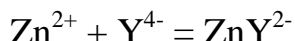
Кривые комплексонометрического титрования

Кривая комплексонометрического титрования – это графическое представление зависимости между концентрацией определяемого иона в растворе и объемом приливаемого титранта. Кривые комплексонометрического титрования можно строить в координатах $pM-V(T)$, где $pM = -\lg [M^{n+}]$ – показатель, отражающий равновесную концентрацию ионов металла в растворе, $V(T)$ – объем прибавляемого титранта. Кривую титро-

вания также можно построить как зависимость между рМ от степени оттитрованности.

Допустим, что нам необходимо оттитровать 25 мл 0,1 М раствора ZnSO_4 0,1 М раствором ЭДТА.

Договоримся, что среда сильнощелочная (рН = 10), поэтому степень диссоциации ЭДТА практически равна 1, и комплексон в растворе находится в виде Y^{4-} . При титровании реализуется реакция:



Концентрационная константа устойчивости комплексов β равна:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

В данном случае концентрационная константа устойчивости комплексов $K_{\text{уст.}}$ совпадает с их условной концентрационной константой устойчивости $K'_{\text{уст.}}$, поскольку $\alpha = 1$:

$$K_{\text{уст.}} = \alpha \cdot K'_{\text{уст.}} = K'_{\text{уст.}}$$

1. *Расчет* $\text{pM} = -\lg [\text{M}^{2+}]$ *исходного раствора.* В исходном анализируемом растворе до начала титрования:

$$\text{pZn} = -\lg [\text{Zn}^{2+}] = 1.$$

2. *Расчет* pM *до точки эквивалентности.* В процессе титрования катионы Zn^{2+} связываются в прочный комплекс, их концентрация в растворе уменьшается, концентрацию оставшихся ионов цинка (без учета ионов, образующихся при диссоциации комплекса) можно посчитать по формуле:

$$\text{pZn} = -\lg [\text{Zn}^{2+}],$$

где

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Zn}^{2+}) - [\text{ЭДТА}] \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{ЭДТА})}{V(\text{Zn}^{2+}) + V(\text{ЭДТА})}.$$

Допустим, что добавлено 5 мл раствора ЭДТА, тогда:

$$[\text{Zn}^{2+}] = (0,1 \cdot 25 - 0,1 \cdot 5) / (25 + 5) = 0,067 \text{ (моль/л)};$$

$$\text{pZn} = -\lg [\text{Zn}^{2+}] = 1,17.$$

3. Для расчета значения *в точке эквивалентности* воспользуемся формулой для вычисления условной константы устойчивости при заданном значении pH. В точке эквивалентности все катионы оттитрованы с образованием комплекса ZnY^{2-} . Небольшая часть комплексного иона диссоциирует по схеме: $\text{ZnY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-}$, поэтому равновесные концентрации $[\text{Zn}^{2+}]$ и $[\text{Y}^{4-}]$ равны. Выражение концентрационной константы устойчивости принимает вид:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]^2}.$$

Так как $[\text{Zn}^{2+}]$ пренебрежимо мала, поэтому $[\text{ZnY}^{2-}]$ приближается к концентрации ионов металла в исходном растворе и равна 0,1 моль/л. С учетом разбавления в точке эквивалентности концентрация равна 0,05 моль/л. Тогда $[\text{Zn}^{2+}] = \sqrt{[\text{ZnY}^{2-}] / K_{\text{уст.}}}$, логарифмируя полученное выражение, получаем:

$$\lg [\text{Zn}^{2+}] = 1/2 (\lg [\text{ZnY}^{2-}] - \lg K_{\text{уст.}}).$$

Перемножим каждый член выражения на «-1»:

$$-\lg [\text{Zn}^{2+}] = -1/2 (\lg [\text{ZnY}^{2-}] - \lg K_{\text{уст.}})$$

и после соответствующего преобразования получим формулу для расчета pZn в точке эквивалентности:

$$\text{pZn} = 1/2 (\lg K_{\text{уст.}} - \lg [\text{ZnY}^{2-}]) = 1/2 (16,5 + 1,3) = 8,90.$$

4. *Расчет pM после точки эквивалентности.* В растворе присутствует избыток анионов Y^{4-} , и по принципу Ле-Шателье равновесие $\text{ZnY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ смещается в сторону образования комплекса, в таком случае выражение константы равновесия будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot ([\text{Y}^{2-}] + [\text{Y}^{2-}]_{\text{изб.}})},$$

где

$$[\text{Y}^{2-}]_{\text{изб.}} = \frac{[\text{титрант}] \cdot V_{\text{изб.}}(\text{титрант})}{V_{\text{общ.}}}$$

Значением $[Y^{2-}]$ можно пренебречь, так как оно мало по сравнению с $[Y^{2-}]_{\text{изб.}}$. Таким образом получаем:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [титрант] \cdot V_{\text{изб. (титрант)}} / V_{\text{общ.}}}, \text{ отсюда}$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{[ZnY^{2-}]}{K_{\text{уст.}} \cdot [Y^{2-}]_{\text{изб.}}}$$

Логарифмируем последнее выражение и домножаем на «-1»:

$$-\lg [Zn^{2+}] = -\lg [ZnY^{2-}] + \lg K_{\text{уст.}} + \lg [Y^{2-}]_{\text{изб.}}, \text{ отсюда}$$

$$pZn = \lg K_{\text{уст.}} + \lg [Y^{2-}]_{\text{изб.}} - \lg [ZnY^{2-}].$$

Допустим мы прибавили 25,5 мл титранта, тогда избыток составит 0,5 мл и $[Y^{2-}]_{\text{изб.}} = (0,1 \cdot 0,5) / 50,5 = 0,001$ (моль/л). Концентрация $[ZnY^{2-}]$ с учетом разбавления будет $0,1 \cdot 25 / 50,5 = 0,05$ моль/л.

$$pZn = 16,5 + \lg 0,001 - \lg 0,05 = 16,5 - 3 + 1,3 = 14,80.$$

Таблица 26

Изменение pZn при добавлении 0,1 М ЭДТА к 25,0 мл 0,1 М ZnCl₂

№	V титранта, мл	Расчет значения pZn	pZn
1	5	$[Zn^{2+}] = 2 / 30$; $pZn = -\lg [Zn^{2+}] = -\lg 0,067$	1,17
2	10	$[Zn^{2+}] = 1,5 / 35$; $pZn = -\lg 0,043$	1,37
3	15	$[Zn^{2+}] = 1 / 40$; $pZn = -\lg 0,025$	1,60
4	20	$[Zn^{2+}] = 0,5 / 45$; $pZn = -\lg 0,011$	1,95
5	24,5	$[Zn^{2+}] = 0,05 / 49,5$; $pZn = -\lg 0,001$	3,00
6	24,9	$[Zn^{2+}] = 0,01 / 49,9$; $pZn = -\lg 0,0002$	3,70
7	25 – т. эк.	$pZn = 1/2 (16,5 + 1,3)$	8,90
8	25,1	$pZn = 16,5 + \lg 0,0002 - \lg 0,05 = 16,5 - 3,70 + 1,3$	14,10
9	25,5	$pZn = 16,5 + \lg 0,001 - \lg 0,05 = 16,5 - 3 + 1,3$	14,80
10	30,00	$pZn = 16,5 + \lg 0,009 - \lg 0,045 = 16,5 - 2,05 + 1,35$	15,80
11	35	$pZn = 16,5 + \lg 0,017 - \lg 0,042 = 16,5 - 1,77 + 1,38$	16,10
12	50	$pZn = 16,5 + \lg 0,033 - \lg 0,033 = 16,5 - 1,48 + 1,48$	16,50

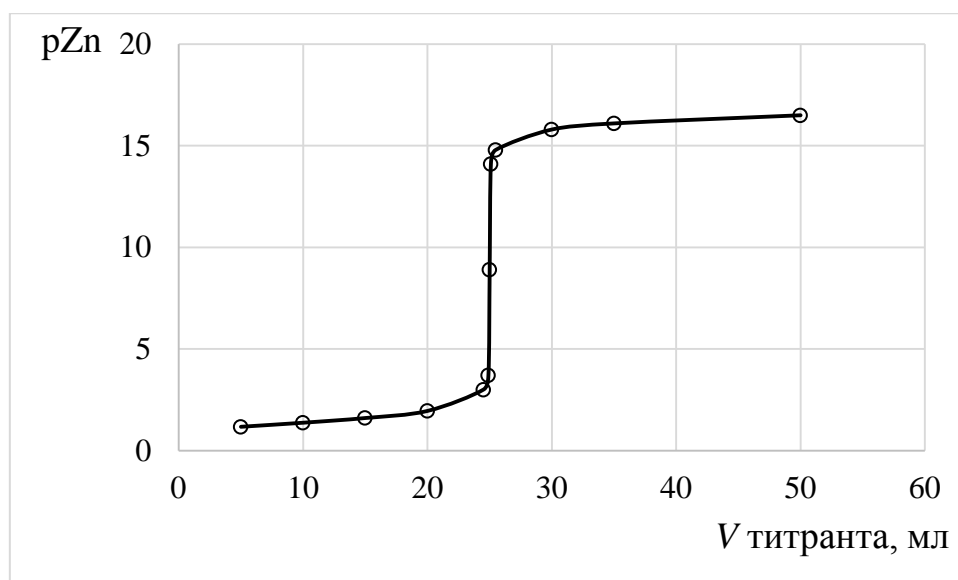


Рис. 64. Кривая титрования 0,1 М раствора соли Zn^{2+}
0,1 М раствором ЭДТА

Полученные кривые позволяют выбрать индикатор. Как и во всех предыдущих видах (по типу реакции) кривых титрования интервал изменения окраски индикатора должен уложиться в интервал скачка титрования. Для случая, когда титруют 0,1 М раствор соли Zn^{2+} 0,1 М раствором ЭДТА скачок титрования $\Delta p\text{Zn} = 10$ (от 3,70 до 14,10). Из таблицы 25 видно, что для титрования раствора соли цинка раствором ЭДТА практически идеально подходит хромовый темно-синий ($\lg K_{\text{уст. (MInd)}} = 10,5$; ИПО = $10,5 \pm 1$), также можно использовать и эриохром черный ($\lg K_{\text{уст. (MInd)}} = 12,9$; ИПО = $12,9 \pm 1$) ксиленовый оранжевый ($\lg K_{\text{уст. (MInd)}} = 6,1$; ИПО = $6,1 \pm 1$). Однако с эриохромом черным раствор будет чуть-чуть перетитрован, а с ксиленовым оранжевым титрование закончится еще до наступления точки эквивалентности.

Представленный расчет точек на кривых комплексометрического титрования был проведен для условий, когда среда сильнощелочная, поэтому степень диссоциации ЭДТА стремится к единице и существует в виде Y^{4-} , поэтому можно применять концентрационную константу устойчивости, упростив расчеты. Однако в большинстве реальных случаев комплексометрическое титрование проводят при иных значениях pH, когда кроме Y^{4-}

присутствуют другие формы существования комплексона. Так, при $\text{pH} < 10$ (см. табл. 24), α становится меньше 1, поэтому $[\text{Y}^{4-}]$ и $[\text{M}^{2+}]$ рассчитывают исходя из условной константы устойчивости комплексонатов.

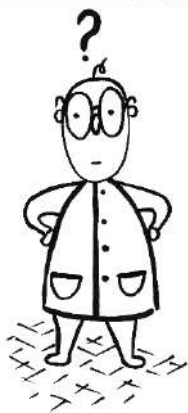
Влияние различных факторов на скачок титрования. Протяженность скачка комплексонометрического титрования зависит от ряда факторов:

1) *устойчивости комплексоната.* Чем выше константа устойчивости комплексоната $K_{\text{уст.}}$, тем больше величина скачка титрования. Для малостойких комплексонатов металлов ($\lg K_{\text{уст.}} \leq 7$) скачок на кривой титрования при приемлемых концентрациях реагентов вообще практически отсутствует – невозможно подобрать соответствующий индикатор. Поэтому катионы таких металлов (например, щелочных элементов $\lg K_{\text{уст.}} \approx 0,15\text{--}2,85$) не определяют методом комплексонометрического титрования;

2) *концентрации титруемых катионов металла.* Концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) также существенно влияет на величину скачка титрования: чем больше концентрация реагентов, тем протяженнее скачок на кривой титрования. При концентрации катионов металла $[\text{M}^{2+}] \leq 10^{-5}$ моль/л скачок на кривой титрования практически отсутствует, а титрование становится нецелесообразным;

3) *значения pH раствора.* Изменяя значение pH раствора, можно создавать такие условия, когда катионы одних металлов можно титровать комплексонометрически, тогда как катионы других металлов в заданных условиях не титруются и не мешают проведению анализа. Так, например, при $\text{pH} \approx 2$ можно комплексонометрически определять ионы Fe^{3+} , Zr^{4+} , двухзарядные катионы при этом не титруются (их определяют при $\text{pH} \geq 9,5$).

Самостоятельная работа студентов по теме: «Количественный анализ. Титриметрия»



1. На какие группы можно разделить все титриметрические методы, основываясь на знаниях о типах химических реакций? Приведите примеры реакций для каждого метода.
2. Какие способы титрования выделяют в классификации титриметрических методов анализа?
3. Каким условиям должны отвечать реакции, используемые в осадительном титровании?
4. Зачем применяют индикаторы и каков механизм действия индикатора в комплексонометрическом методе титрования?
5. Как называется титриметрический метод анализа, в котором в качестве титранта используют тиосульфат натрия?
6. Целесообразно ли брать точную навеску перманганата калия для приготовления титрованного раствора? Почему?
7. Какое «стандартное» вещество следует взять для установления концентрации H_2SO_4 ?
8. В лабораторной работе «Определение дихромат-иона и железа (III) при их совместном присутствии в растворе» студентка Раиса во второй части работы не соблюдала последовательность добавления реактивов в колбу для титрования. Она сперва добавила аликвотный объем исследуемого раствора, затем раствор соляной кислоты, раствор иодида калия и последним прилила пирофосфат натрия. Повлияет ли изменение последовательности добавляемых реактивов на результат и почему?
9. На контрольно-зачетный анализ три студентки Катя, Аня, Лена получили три объекта: поваренную соль, микроудобрение (магний сернисто-кислый), раствор столового уксуса. Определите какое вещество досталось каждой из них, и какой метод они использовали, если в конечной точ-

ке титрования у Кати окраска раствора с осадком изменилась с желтой на персиковую, у Ани с светло-розовой на светло-синюю, а у Лены с желтой на оранжевую.

10. Какую навеску $K_2Cr_2O_7$ необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 н. раствора, используемого в окислительно-восстановительном титровании в методе иодометрии? (*Ответ: 1,2258 г*).

11. Для лабораторной работы по кислотно-основному титрованию лаборант Юлия Владимировна смешала два раствора серной кислоты 100 мл 3 %-го раствора и 500 мл 0,2 н. раствора. Во сколько раз студентам необходимо будет разбавить раствор серной кислоты, чтобы провести его стандартизацию по 0,1 н. раствору карбоната натрия? (*Ответ: примерно в 2,5 раза*).

12. Навеску феррохрома растворили и окислили хром до $Cr_2O_7^{2-}$. К полученному раствору добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора соли Мора, на титрование избытка которого пошло 3,50 мл 0,0500 н. раствора перманганата калия. Найденное содержание хрома составило 9,14 %. Какую массу навески сплава взяли на анализ? (*Ответ: 1,25 г*).

13. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 2,975 г растворили в воде, нейтрализовали раствор азотной кислотой и довели до 200,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 50,00 мл 0,01 М $AgNO_3$ (поправочный коэффициент к концентрации составил 0,9854). На титрование израсходовали 21,48 мл раствора NH_4NCS с титром по нитрату серебра $T_{NH_4NCS / AgNO_3} = 0,001952$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) хлоридов в исследуемом образце. (*Ответ: 2,96 %*).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Справочные издания:

Пробоотбирание и анализ благородных металлов [Текст] : справ. рук. для лабораторий / под общ. ред. И. Ф. Барышникова. – Москва : Metallurgia, 1968. – 400 с.

Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1971. – 456 с.

Малая медицинская энциклопедия [Текст] : в 6 т. / гл. ред. В. И. Покровский. – Москва : Советская энциклопедия, 1991–1996. – 6 т.

Первая медицинская помощь [Текст] : попул. энциклопедия / гл. ред. В. И. Покровский. – Москва : Большая российская энциклопедия, 1994. – 254 с.

Энциклопедический словарь медицинских терминов [Текст] : в 3 т. / гл. ред. Б. В. Покровский. – Москва : Советская энциклопедия, 1982–1984. – 3 т.

Ожегов, С. И. Толковый словарь русского языка [Текст] / С. И. Ожегов. – Москва : Оникс, 2008. – 736 с.

Энциклопедический словарь Ф. А. Брокгауза и И. А. Ефрона [ЭСБЕ] [Текст] : в 41 т. / Ф. А. Брокгауз, И. А. Ефрон ; под ред. И. Е. Андреевского. – Санкт-Петербург : Брокгауз-Ефрон, 1890–1907. – 41 т.

Учебники и учебные пособия по качественному анализу:

Алексеев, В. Н. Количественный анализ [Текст] / В. Н. Алексеев. – Москва : Химия, 1972. – 254 с.

Васильев, В. П. Аналитическая химия: титриметрические и гравиметрические методы анализа [Текст] : учебник для вузов. Кн. 1 / В. П. Васильев. – Москва : Дрофа, 2002. – 368 с.

Грошев, А. П. Технический анализ [Текст] / А. П. Грошев. – Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1958. – 431 с.

Доерфель, К. Статистика в аналитической химии [Текст] / К. Доерфель ; пер. с нем. – 2 е изд. – Москва : Мир, 1994. – 267 с.

Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Текст] : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание ; Москва : Инфра-М, 2011. – 542 с.

Комплексонометрическое титрование [Текст] : метод. указания / сост. А. И. Стеценко. – Санкт-Петербург : СПХФА, 1992. – 39 с.

Комплексонометрическое титрование [Текст] : метод. указания к выполнению лабораторных работ по курсу количественного химического анализа / сост. К. И. Яковлев, А. И. Стеценко. – Санкт-Петербург : СПХФА, 2003. – 33 с.

Крешков, А. П. Основы аналитической химии [Текст] : учебник. Кн. 1. Качественный анализ / А. П. Крешков, А. А. Ярославцев. – Москва : Химия, 1968. – 496 с.

Кристиан, Г. Аналитическая химия [Текст] : учебник. В 2 т. Т. 1 / Г. Кристиан ; пер. с англ. А. В. Гармаш [и др.]. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 623 с.

Логинов, Н. Я. Аналитическая химия [Текст] / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, Н. С. Солодкин. – Москва : Просвещение, 1979. – 480 с.

Налимов, В. В. Применение математической статистики при анализе вещества [Текст] / В. В. Налимов. – Москва : Физматиздат, 1960. – 430 с.

Основы аналитической химии [Текст] : учебник. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 2004. – 361 с.

Отто, М. Современные методы аналитической химии [Текст] : пер. с нем. В 2 т. Т. 1 / М. Отто. – Москва : Техносфера, 2003. – 407 с.

Пономарев, В. Д. Аналитическая химия [Текст]. В 2 ч. Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – Москва : Высшая школа, 1982. – 306 с.

Смагунова, А. М. Методы математической статистики в аналитической химии [Текст] : учеб. пособие / А. М. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2012. – 346 с.

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия [Текст]. В 2 кн. Кн. 2. Качественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. – Москва : Высшая школа, 2003. – 559 с.

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия [Текст]. В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 688 с.

Цитович, И. К. Курс аналитической химии [Текст] : учебник для вузов / И. К. Цитович. – Москва : Высшая школа, 1994. – 495 с.

Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс] : в 3 т. – 13-е изд. - Москва, 2015. – 3 т. – Режим доступа : <http://www.femb.ru/feml>. – 16.08.2017.

Иные издания и сайты:

ГОСТ Р 53228-2008. Весы неавтоматического действия. Ч. 1. Метрологические и технические требования. Испытания [Электронный ресурс] : с Изменением №1. – Прин. 25.02.2008 ; действ. с 01.01.2010. – Москва : Стандартинформ, 2010. – Доступ из норматив.-техн. Системы «Техэксперт».

Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки [Текст] / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 246 с.

Маякова, Т. И. Пробирный анализ: от древнего мира до наших дней. Обзор. [Электронный ресурс] / Т. И. Маякова // Золотодобыча. – 2007. –

Декабрь. – № 97. – Режим доступа : <https://zolotodb.ru/articles/other/history/10064>. – 17.08.2017.

РМГ 29-2013. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения [Электронный ресурс]. – Прин. 05.12.2013 ; действ. с 01.01.2015. – Москва : Стандартинформ, 2014. – Доступ из норматив.-техн. системы «Техэксперт».

Золотов, Ю. А. История и методология аналитической химии [Текст] / Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин. – Москва : Академия, 2007. – 464 с.

Родный, Н. И. Вильгельм Оствальд (1853–1932) [Текст] / Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев. – Москва : Наука, 1969. – 376 с.

Люди русской науки [Текст] : очерки о выдающихся деятелях естествознания и техники : в 2 т. / предисл. и вступ. статья С. И. Вавилова. – Москва ; Ленинград : Гостехиздат, 1948. – 2 т.

Росстандарт. Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vniim.ru/index.html>. – 17.08.2017.

Старосельский, П. И. Николай Александрович Меншуткин (1842–1907) [Текст] / П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев. – Москва : Наука, 1969. – 296 с.

BIPM [Электронный ресурс] : сайт межправительственной организации по вопросам, связанным с наукой об измерении и стандартами измерений. – Режим доступа : <http://www.bipm.org/en/about-us/>. – 16.08.2017.

Паспорт на весы лабораторные равноплечие модели ВЛР-200 [Текст]. – Павловск, 1981. – 15 с.

Пршибил, Р. Комплексоны в химическом анализе [Текст] / Р. Пршибил ; пер. с чеш. Ю. И. Вайнштейна ; под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва : Иностранная литература, 1955. – 187 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований
при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (если не указана другая температура)

Наименование вещества		Формула	Константа диссоциации K_d	$pK = -\lg K$
Кислоты				
Азотистая		HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
Бензойная		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Борная	K_1	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	K_2	H_2BO_3^-	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_3	HBO_3^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,8
Винная	K_1	$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
	K_2	$(\text{HOOC})(\text{CHOH})_2(\text{COO}^-)$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
Иодная (мета)		HIO_4	0,023	1,64
Иодноватая		HIO_3	0,167	0,78
Иодноватистая		HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,61
Кремниевая (мета)	K_1	H_2SiO_3	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
	K_2	HSiO_3^-	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Лимонная	K_1	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})-(\text{COOH})_3$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	3,06
	K_2	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})-(\text{COOH})_2\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
	K_3	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})-(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	5,4
Муравьиная		HCOOH	$1,76 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая(орто)	K_1	H_3AsO_4	$5,62 \cdot 10^{-3}$ (18)	2,25
	K_2	H_2AsO_4^-	$1,70 \cdot 10^{-7}$ (18)	6,77
	K_3	HAsO_4^{2-}	$2,95 \cdot 10^{-12}$ (18)	11,53
Мышьяковистая (мета)		HAsO_2	$5,88 \cdot 10^{-10}$	9,24
Серная	K_2	HSO_4^-	0,012	1,92
Серноватистая (тиосерная)		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,01	2,00
Сероводородная	K_1	H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
	K_2	HS^-	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Сернистая	K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_2	HSO_3^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Синильная		HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
Теллуровая	K_1	H_2TeO_4	$6 \cdot 10^{-7}$	6,20

Наименование вещества		Формула	Константа диссоциации K_d	$pK = -\lg K$
	K_2	HTeO_4^-	$4 \cdot 10^{-11}$	10,40
Угольная	K_1	H_2CO_3	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	K_2	HCO_3^-	$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Уксусная		CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол (карболовая кислота)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
Фосфорная (орто)	K_1	H_3PO_4	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2	H_2PO_4^-	$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3	HPO_4^{2-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,66
Фтористоводородная		HF	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14
Хлорноватистая		HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$ (18)	7,52
Хромовая	K_1	H_2CrO_4	0,18	0,75
	K_2	HCrO_4^-	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Этилендиамин-тетрауксусная	K_1	ЭДТУ	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,99
	K_2		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	K_3		$5,4 \cdot 10^{-7}$	6,27
	K_4		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
Щавелевая	K_1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,059	1,25
	K_2	HC_2O_4^-	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,20
Основания				
Аммиака раствор		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Бария гидроксид	K_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,23	0,64
Кальция гидроксид	K_2	$\text{Ca}(\text{OH})^+$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Свинца гидроксид	K_1	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K_2	$\text{Pb}(\text{OH})^+$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Цинка гидроксид	K_1	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	4,36
	K_2	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	$5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Таблица 2

Произведение растворимости и растворимость некоторых
малорастворимых веществ при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
(если не указана другая температура)

Формулы веществ	Выражение произведения растворимости	Произведение растворимости	Растворимость, моль/л	$p_{\text{ПР}} = -\lg \text{ПР}$
Хлориды				
AgCl	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	9,81
CuCl	$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	6,74
Hg ₂ Cl ₂	$[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	17,96
PbCl ₂	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,039	3,62
Бромиды				
AgBr	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	12,11
CuBr	$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{Br}^-]$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	8,28
Hg ₂ Br ₂	$[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2$	$5,2 \cdot 10^{-23}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	22,34
PbBr ₂	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,026	4,13
Иодиды:				
AgI	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	15,82
CuI	$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	11,96
Hg ₂ I ₂	$[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	28,35
PbI ₂	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	8,06
Иодаты				
AgIO ₃	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{IO}_3^-]$	$0,92 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	8,04
Ba(IO ₃) ₂ ·2H ₂ O	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	8,90
Pb(IO ₃) ₂	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2$	$3,1 \cdot 10^{-13}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	12,51
Сульфиды				
Ag ₂ S	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-49}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	48,8
Bi ₂ S ₃	$[\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3$	$1,6 \cdot 10^{-72}$ (18)	$1,7 \cdot 10^{-15}$	71,8
CdS	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$3,6 \cdot 10^{-29}$ (18)	$6 \cdot 10^{-15}$	28,44
CoS-α	$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$3,1 \cdot 10^{-23}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	22,51
CoS-γ	$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$3,0 \cdot 10^{-26}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	25,52
CuS	$[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$3,2 \cdot 10^{-38}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	37,49

Продолжение табл. 2

Формулы веществ	Выражение произведения растворимости	Произведение растворимости	Растворимость, моль/л	pПР= -lg ПР
Cu ₂ S	$[\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$	$2,6 \cdot 10^{-49}$	$4,1 \cdot 10^{-17}$	48,58
FeS	$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$4,0 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	19,42
HgS	$[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-52}$ (18)	$1,3 \cdot 10^{-26}$	52,2
MnS	$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$1,4 \cdot 10^{-15}$ (18)	$3,1 \cdot 10^{-8}$	14,85
NiS-γ	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$1,4 \cdot 10^{-24}$ (18)	$1,2 \cdot 10^{-12}$	23,85
NiS-α	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$3,0 \cdot 10^{-21}$ (18)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	20,52
PbS	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$6,8 \cdot 10^{-29}$	$8,2 \cdot 10^{-15}$	28,17
Sb ₂ S ₃	$[\text{Sb}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3$	$3,0 \cdot 10^{-27}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	26,52
SnS	$[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-28}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	28,00
ZnS	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$	$7,9 \cdot 10^{-26}$ (20)	$2,8 \cdot 10^{-13}$	25,10
Сульфаты				
Ag ₂ SO ₄	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0,026	4,11
BaSO ₄	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	9,97
CaSO ₄ ·2H ₂ O	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	4,21
Hg ₂ SO ₄	$[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	6,20
PbSO ₄	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	7,66
SrSO ₄	$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	6,55
Карбонаты				
Ag ₂ CO ₃	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$6,15 \cdot 10^{-12}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	11,21
BaCO ₃	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	8,10
CaCO ₃	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	8,32
CdCO ₃	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	13,60
FeCO ₃	$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$2,5 \cdot 10^{-11}$ (20)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	10,60
Hg ₂ CO ₃	$[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$9,0 \cdot 10^{-17}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	16,05
MgCO ₃	$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,00
MnCO ₃	$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	10,06
PbCO ₃	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	12,82
SrCO ₃	$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	8,80
ZnCO ₃	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	7,57

Продолжение табл. 2

Формулы веществ	Выражение произведения растворимости	Произведение растворимости	Растворимость, моль/л	pПР= -lg ПР
Оксалаты				
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10,96
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$1,61 \cdot 10^{-7} (18)$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	6,79
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$2,57 \cdot 10^{-9} (18)$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	8,59
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	7,82
MgC_2O_4	$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$8,57 \cdot 10^{-5} (18)$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	4,07
PbC_2O_4	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$3,2 \cdot 10^{-11} (18)$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	10,50
SrC_2O_4	$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$5,61 \cdot 10^{-8} (18)$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	7,25
ZnC_2O_4	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	8,12
Хроматы				
Ag_2CrO_4	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^-]$	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	11,05
BaCrO_4	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^-]$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	9,62
CaCrO_4	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^-]$	$2,3 \cdot 10^{-2} (18)$	0,15	1,64
PbCrO_4	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^-]$	$1,77 \cdot 10^{-14} (18)$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	13,75
SrCrO_4	$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^-]$	$3,5 \cdot 10^{-5} (15)$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	4,46
Основания				
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$[\text{Al}^3] \cdot [\text{OH}^-]^3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	32,72
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$2,4 \cdot 10^{-13} (18)$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	12,62
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	15,7
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$	$5,4 \cdot 10^{-31} (17)$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	30,27
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	19,25
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$1,64 \cdot 10^{-14} (18)$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	13,78
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$	$1,1 \cdot 10^{-39} (18)$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	35,96
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$1,2 \cdot 10^{-11} (18)$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,92
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$4,0 \cdot 10^{-14} (18)$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	13,4
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$8,7 \cdot 10^{-19} (17)$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	18,06
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$6,8 \cdot 10^{-13} (18)$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	12,17
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$5,0 \cdot 10^{-26}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	25,30
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	17,00

Формулы веществ	Выражение произведения растворимости	Произведение растворимости	Растворимость, моль/л	pПР= -lg ПР
Фосфаты:				
Ag_3PO_4	$[\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$	$1,8 \cdot 10^{-18}$ (20)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	17,74
MgNH_4PO_4	$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	12,60
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$	$1,5 \cdot 10^{-32}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	31,82
Соли других кислот:				
AgNCS	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NCS}^-]$	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	11,94
Ag_2CrO_4	$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	6,70
CaF_2	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$	$3,95 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	10,40

Таблица 3

Константы нестойкости (диссоциации) некоторых комплексных ионов

Формула комплексного иона	Величина константы нестойкости $K_{\text{н}}$	Формула комплексного иона	Величина константы нестойкости $K_{\text{н}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Au}(\text{NCS})_4]^-$	$3 \cdot 10^{-38}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5,3 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$		

Таблица 4

Стандартные потенциалы (E^0) некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах по отношению к стандартному водородному электроду (при 25 °C)

Элемент	Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции	E^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,80
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,37
	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
	$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
Al^{3+}	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,30
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3$	-0,60
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	+0,226
Br	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,087
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-3,03
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+ 0,62
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Co	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,84
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,521
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0,86

Элемент	Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции	E^0 , В
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
H	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,91
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,86
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
I	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,93
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
Mn	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
	$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
N	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-2,71
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24

Элемент	Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции	E^0 , В
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
S	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sb	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	+0,21
	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{SbH}_3$	-0,51
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76

Таблица 5

Плотность водных растворов соляной, азотной и серной кислот

Плотность раство- ра, г/мл	Массовая доля, %			Плотность раство- ра, г/мл	Массовая доля, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄ ,
1,000	0,16	0,10	0,09	1,235		37,53	31,70
1,005	1,15	1,00	0,95	1,240		38,29	32,28
1,010	2,14	1,90	1,57	1,245		39,05	32,86
1,015	3,12	2,80	2,30	1,250		39,82	33,43
1,020	4,13	3,70	3,03	1,255		40,58	34,00
1,025	5,15	4,60	3,76	1,260		41,34	34,57
1,030	6,15	5,50	4,49	1,265		42,10	35,14
1,035	7,15	6,38	5,23	1,270		42,87	35,71
1,040	8,16	7,26	5,96	1,275		43,64	36,29
1,045	9,16	8,13	6,67	1,280		44,41	36,87
1,050	10,17	8,99	7,37	1,285		45,18	37,45
1,055	11,19	9,84	8,07	1,290		45,95	38,03
1,060	12,19	10,68	8,77	1,295		46,72	38,61

Продолжение табл. 5

Плотность раство- ра, г/мл	Массовая доля, %			Плотность раство- ра, г/мл	Массовая доля, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄ ,
1,065	13,19	11,51	9,47	1,300		47,49	39,19
1,070	14,17	12,33	10,19	1,305		48,26	39,77
1,075	15,16	13,15	10,50	1,310		49,07	40,35
1,080	16,15	13,95	11,60	1,315		49,89	40,93
1,085	17,13	14,74	12,30	1,320		50,71	41,50
1,090	18,11	15,53	12,99	1,325		51,53	42,08
1,095	19,06	16,32	13,67	1,330		52,37	42,66
1,100	20,01	17,11	14,35	1,335		53,22	43,20
1,105	20,97	17,89	15,03	1,340		54,07	43,74
1,110	21,92	18,67	15,71	1,345		54,93	44,28
1,115	22,86	19,45	16,36	1,350		55,79	44,82
1,120	23,82	20,23	17,07	1,355		56,66	45,35
1,125	24,78	21,00	17,66	1,360		57,57	45,88
1,130	25,75	21,77	18,31	1,365		58,48	46,41
1,135	26,70	22,54	18,96	1,370		59,39	46,94
1,140	27,66	23,31	19,61	1,375		60,30	47,47
1,145	28,61	24,08	20,26	1,380		61,27	48,00
1,150	29,57	24,84	20,91	1,385		62,24	48,53
1,155	30,55	25,60	21,55	1,390		63,23	49,06
1,160	31,52	26,36	22,19	1,395		64,25	49,59
1,165	32,49	27,12	22,83	1,400		65,30	50,11
1,170	33,46	27,87	23,47	1,405		66,40	50,63
1,175	34,42	28,63	24,12	1,410		67,50	51,15
1,180	35,39	29,38	24,76	1,415		68,63	51,66
1,185	36,31	30,13	25,40	1,420		69,80	52,15
1,190	37,23	30,88	26,04	1,425		70,98	52,63
1,195	38,16	31,62	26,68	1,430		72,17	53,11
1,200	39,11	32,36	27,32	1,435		73,39	53,59
1,205		33,09	27,95	1,440		74,68	54,07
1,210		33,82	28,58	1,445		75,98	54,55
1,215		34,55	29,21	1,450		77,28	55,03
1,220		35,28	29,84	1,455		78,60	55,50
1,225		36,03	30,48	1,460		79,98	~55,97
1,230		36,78	31,11	1,465		81,42	56,43

Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, %		Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, % H ₂ SO ₄	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, % H ₂ SO ₄
	HNO ₃	H ₂ SO ₄				
1,470	82,90	56,90	1,610	69,56	1,750	81,56
1,475	84,45	57,37	1,615	70,00	1,755	82,00
1,480	86,05	57,83	1,620	70,42	1,760	82,44
1,485	87,70	58,28	1,625	70,85	1,765	83,01
1,490	89,60	58,74	1,630	71,27	1,770	83,51
1,495	91,60	59,22	1,635	71,70	1,775	84,02
1,500	94,09	59,70	1,640	72,12	1,780	84,50
1,505	96,39	60,18	1,645	72,55	1,785	85,10
1,510	98,10	60,65	1,650	72,96	1,790	85,70
1,515	99,07	61,12	1,655	73,40	1,795	86,30
1,520	99,67	61,59	1,660	73,81	1,800	86,92
1,525		62,06	1,665	74,24	1,805	87,60
1,530		62,53	1,670	74,66	1,810	88,30
1,535		63,00	1,675	75,08	1,815	89,16
1,540		63,43	1,680	75,50	1,820	90,05
1,545		63,85	1,685	75,94	1,825	91,00
1,550		64,26	1,690	76,38	1,830	92,10
1,555		64,67	1,695	76,76	1,835	93,55
1,560		65,20	1,700	77,17	1,8400	95,60
1,565		65,65	1,705	77,60	1,8405	95,95
1,570		66,09	1,710	78,04	1,8410	96,38
1,575		66,53	1,715	78,48	1,8415	97,35
1,580		66,95	1,720	78,92	1,8410	98,20
1,585		67,40	1,725	79,36	1,8405	98,52
1,590		67,83	1,730	79,80	1,8400	98,72
1,595		68,26	1,735	80,24	1,8395	98,77
1,600		68,70	1,740	80,68	1,8390	99,12
1,605		69,13	1,745	81,12	1,8385	99,31

Таблица 6

Плотность водных растворов уксусной кислоты

Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, %
0,9992	0	1,0470	35	1,0729	69
1,0007	1	1,0481	36	1,0733	70
1,0022	2	1,0492	37	1,0737	71
1,0052	4	1,0502	38	1,0740	72
1,0067	5	1,0513	39	1,0742	73
1,0083	6	1,0523	40	1,0744	74
1,0098	7	1,0533	41	1,0746	75
1,0113	8	1,0543	42	1,0747	76
1,0127	9	1,0552	43	1,0748	77
1,0142	10	1,0562	44	1,0748	78
1,0157	11	1,0571	45	1,0748	79
1,0171	12	1,0580	46	1,0748	80
1,0185	13	1,0589	47	1,0747	81
1,0200	14	1,0598	48	1,0746	82
1,0214	15	1,0607	49	1,0744	83
1,0228	16	1,0615	50	1,0742	84
1,0242	17	1,0623	51	1,0739	85
1,0256	18	1,0631	52	1,0736	86
1,0270	19	1,0638	53	1,0731	87
1,0284	20	1,0646	54	1,0726	88
1,0298	21	1,0653	55	1,0720	89
1,0311	22	1,0660	56	1,0713	90
1,0324	23	1,0666	57	1,0705	91
1,0337	24	1,0673	58	1,0696	92
1,0350	25	1,0679	59	1,0686	93
1,0363	26	1,0685	60	1,0674	94
1,0375	27	1,0691	61	1,0660	95
1,0388	28	1,0697	62	1,0644	96
1,0400	29	1,0702	63	1,0625	97
1,0412	30	1,0707	64	1,0604	98
1,0424	31	1,0712	65	1,0580	99
1,0436	32	1,0717	66	1,0553	100
1,0447	33	1,0721	67		
1,0459	34	1,0725	68		

Плотность и массовая доля водных растворов аммиака

Плотность раствора, г/мл	Массовая доля рас- твора, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля рас- твора, %	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля рас- твора, %	Массовая доля рас- твора, %	Массовая доля рас- твора, %
1,000	0,00	0,970	7,31	0,940	15,63	0,910	24,99
0,998	0,45	0,968	7,82	0,938	16,22	0,908	25,65
0,996	0,91	0,966	8,33	0,936	16,82	0,906	26,31
0,994	1,37	0,964	8,84	0,934	17,42	0,904	26,98
0,992	1,84	0,962	9,35	0,932	18,03	0,902	27,65
0,990	2,31	0,960	9,91	0,930	18,64	0,900	28,33
0,988	2,80	0,958	10,47	0,928	19,25	0,898	29,01
0,986	3,30	0,956	11,03	0,926	19,87	0,896	29,69
0,984	3,80	0,954	11,60	0,924	20,49	0,894	30,37
0,982	4,30	0,952	12,17	0,922	21,12	0,892	31,05
0,980	4,80	0,950	12,74	0,920	21,75	0,890	31,75
0,978	5,30	0,948	13,31	0,918	22,39	0,888	32,50
0,976	5,80	0,946	13,88	0,916	23,03	0,886	33,25
0,974	6,30	0,944	14,46	0,914	23,68	0,884	34,10
0,972	6,80	0,942	15,04	0,912	24,33	0,882	34,95

Таблица 8

Плотность и массовая доля растворов гидроксида натрия
и гидроксида калия

Плотность рас- твора, г/мл	Массовая доля, %		Плотность рас- твора, г/мл	Массовая доля, %	
	КОН	NaOH		КОН	NaOH
1,007	0,9	0,59	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,2	23,67
1,022	2,6	1,85	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,50	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,22	1,297	30,7	26,83
1,045	5,6	3,79	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,50	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,20	1,332	33,7	29,93
1,067	8,2	5,86	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,58	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,30	1,370	36,9	33,60
1,091	10,9	8,07	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,78	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,50	1,410	39,9	37,47
1,116	13,8	10,30	1,424	40,9	38,80
1,125	14,8	11,06	1,438	42,1	39,99
1,134	15,7	11,90	1,453	43,4	41,41
1,142	16,5	12,69	1,468	44,6	42,83
1,152	17,6	13,50	1,483	45,8	44,38
1,162	18,6	14,35	1,498	47,1	46,15
1,171	19,5	15,15	1,514	48,3	47,60
1,180	20,5	16,00	1,530	49,4	49,02
1,190	21,4	16,91	1,546	50,6	
1,200	22,4	17,81	1,563	51,9	
1,210	23,3	18,71	1,580	53,2	
1,220	24,2	19,65	1,597	54,5	
1,231	25,1	20,69	1,615	55,9	
1,241	26,1	21,56	1,634	57,5	

Учебное издание

Фокина Анна Ивановна

Лялина Екатерина Игоревна

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА)

Учебное пособие

Подписано в печать 12.10.2017. Печать цифровая. Бумага для офисной техники.
Усл. печ. л. 17,94. Тираж 8 экз. Заказ № 4604.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет».

610000, г. Киров, ул. Московская, 36, тел.: (8332) 74-25-63, <http://vyatsu.ru>