

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



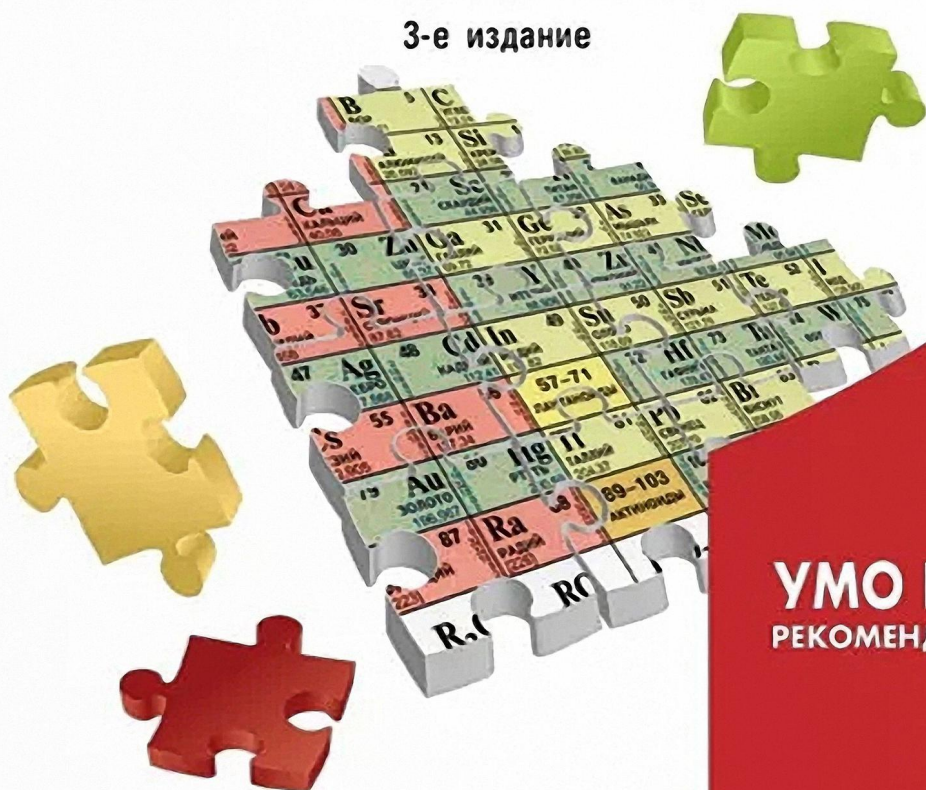
Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Книга 1. Химические методы анализа

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

3-е издание



**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

УМО рекомендует

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Книга 1. Химические методы анализа

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ  
ДЛЯ ВУЗОВ

3-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным и аграрным направлениям*

*Допущено учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации  
по агрономическому образованию в качестве учебника для подготовки бакалавров,  
обучающихся по направлениям «Агрохимия и агропочвоведение», «Агрономия»,  
«Садоводство», «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции»*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

УДК 543(075.8)

ББК 24.2я73

A46

**Авторы:**

**Александрова Эльвира Александровна** — доктор химических наук, профессор кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина;

**Гайдукова Нина Георгиевна** — кандидат химических наук, профессор кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина.

**Рецензенты:**

*Шеховцова Т. Н.* — доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

*Темердашев З. А.* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета;

*Смарыгин С. Н.* — кандидат химических наук, профессор кафедры химии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева.

**Александрова, Э. А.**

A46

Аналитическая химия. В 2 кн. Книга 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2020. — 537 с. : [4] с. цв. вкл. — (Высшее образование). — Текст: непосредственный.

ISBN 978-5-534-09354-4 (кн. 1)

ISBN 978-5-534-09358-2

В первой книге представлена современная теория и практика химического анализа агросистем, включая метрологию, методы пробоотбора и пробоподготовки, качественный и количественный анализ сельскохозяйственных объектов. Дано описание и изображение необходимой лабораторной посуды и оборудования, приведены способы статистической обработки результатов количественного анализа. В количественном анализе рассмотрены классические методы: гравиметрический и титриметрические (нейтрализации, осадительного титрования, комплексометрического и окислительно-восстановительного), указаны возможности использования их в сельскохозяйственном анализе и агроэкологическом мониторинге. В конце глав приведены вопросы, разбираются типовые задачи и их решения.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов аграрных высших учебных заведений.*

УДК 543(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN 978-5-534-09354-4 (кн. 1)

ISBN 978-5-534-09358-2

© Александрова Э. А., Гайдукова, Н. Г., 2014

© Александрова Э. А., Гайдукова, Н. Г., 2018,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

## Оглавление

Предисловие к третьему изданию .....	9
Введение .....	13

### Часть I ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

<b>Глава 1. Метрологические основы аналитической химии .....</b>	<b>24</b>
1.1. Понятия и термины аналитической химии .....	24
1.2. Количество вещества .....	28
1.3. Масса вещества .....	30
1.4. Концентрация вещества .....	33
1.5. Степень чистоты вещества .....	37
1.6. Метрологические характеристики методов анализа .....	39
1.7. Аналитический сигнал и его измерение .....	44
1.8. Точность аналитических определений .....	47
1.9. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний .....	56
1.10. Значение метрологии в аналитической химии .....	57
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>57</i>
<b>Глава 2. Аппаратура и техника выполнения анализа .....</b>	<b>59</b>
2.1. Посуда и оборудование для качественного анализа .....	59
2.2. Посуда и оборудование для количественного анализа .....	70
2.3. Аналитические весы .....	84
2.4. Техника общих аналитических операций .....	87
2.5. Способы экстрагирования .....	94
2.6. Перегонка .....	95
2.7. Очистка химической посуды .....	98
2.8. Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории .....	100
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>102</i>
<b>Глава 3. Пробоотбор и подготовка проб к анализу .....</b>	<b>103</b>
3.1. Виды проб .....	103
3.2. Пробоотбор воды .....	105
3.3. Пробоотбор почвы .....	108
3.4. Пробоотбор растений .....	108
3.5. Пробоподготовка .....	109
3.6. Методы разделения и концентрирования элементов .....	113
3.7. Маскирование .....	120



3.8. Погрешности пробоотбора и пробоподготовки .....	122
3.9. Значение пробоотбора в анализе сельскохозяйственных объектов ...	123
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	124

#### **Глава 4. Кисотно-основные равновесия и их значение**

<b>в аналитической химии</b> .....	<b>125</b>
4.1. Общие понятия .....	125
4.2. Кисотно-основное равновесие в теории С. А. Аррениуса .....	126
4.3. Сильные электролиты в растворах. Коэффициент активности, ионная сила .....	130
4.4. Протолитическая теория кислот и оснований .....	133
4.5. Протолитическое равновесие. Ионное произведение воды .....	135
4.6. Примеры расчетов концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов, pH и pOH .....	139
4.7. Определение pH раствора в ходе анализа .....	139
4.8. Вычисление концентрации водородных ионов и pH в водных растворах кислот .....	141
4.9. Вычисление концентрации гидроксид-ионов, водородных ионов и pH в растворах оснований .....	144
4.10. Гидролиз солей .....	147
4.11. Буферные системы .....	156
4.12. Значение кислотно-основных равновесий в сельскохозяйственном анализе .....	161
4.13. Примеры расчетов .....	161
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	164

#### **Глава 5. Окислительно-восстановительные равновесия**

<b>в химическом анализе</b> .....	<b>166</b>
5.1. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) .....	166
5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы .....	169
5.3. Направленность протекания окислительно-восстановительных реакций .....	177
5.4. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций .....	181
5.5. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе .....	183
5.6. Значение ОВ-реакций в сельскохозяйственном анализе .....	185
5.7. Примеры расчетов .....	186
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	188

#### **Глава 6. Комплексные соединения в химическом анализе** .....

6.1. Общая характеристика комплексных соединений .....	190
6.2. Номенклатура комплексных соединений .....	194
6.3. Устойчивость комплексных соединений, их поведение в растворах .....	195
6.4. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах .....	198
6.5. Применение комплексных соединений в химическом анализе .....	199

6.6. Органические реагенты в химическом анализе .....	203
6.7. Значение комплексных соединений в сельскохозяйственном анализе.....	205
6.8. Примеры расчетов.....	205
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	208
<b>Глава 7. Химическое равновесие в гетерогенных системах .....</b>	<b>210</b>
7.1. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита .....	210
7.2. Влияние одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита. Солевой эффект .....	215
7.3. Условия образования осадков.....	217
7.4. Фракционированное (дробное) осаждение ионов.....	220
7.5. Условия растворения осадков .....	222
7.6. Амфотерные гидроксиды в химическом анализе.....	224
7.7. Направление протекания обменных реакций.....	226
7.8. Значение гетерогенных равновесий в сельскохозяйственном анализе.....	227
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	228

## Часть II КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

<b>Глава 8. Основные принципы качественного анализа .....</b>	<b>232</b>
8.1. Аналитические реакции и способы их выполнения.....	232
8.2. Требования к аналитическим реакциям, их чувствительность и селективность .....	235
8.3. Аналитическая классификация ионов. Групповые реагенты.....	237
8.4. Дробный и систематический анализ .....	243
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	245
<b>Глава 9. Первая аналитическая группа катионов .....</b>	<b>246</b>
9.1. Общая характеристика катионов первой группы .....	246
9.2. Реакции катиона натрия .....	247
9.3. Реакции катиона калия .....	249
9.4. Реакции катиона аммония.....	250
9.5. Реакции катиона магния.....	252
9.6. Анализ смеси катионов первой аналитической группы.....	253
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	255
<b>Глава 10. Вторая аналитическая группа катионов.....</b>	<b>256</b>
10.1. Общая характеристика катионов второй группы .....	256
10.2. Действие группового реагента .....	257
10.3. Реакции катиона бария .....	258
10.4. Реакции катиона кальция .....	259
10.5. Анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп (без стронция) .....	260
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	264

<b>Глава 11. Обнаружение катионов тяжелых металлов дробным методом.....</b>	<b>265</b>
11.1. Общая характеристика катионов тяжелых металлов .....	265
11.2. Аналитические реакции отдельных катионов .....	266
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>274</i>
<b>Глава 12. Реакции на обнаружение анионов .....</b>	<b>275</b>
12.1. Классификация анионов. Особенности обнаружения анионов .....	275
12.2. Первая аналитическая группа анионов.....	276
12.3. Вторая аналитическая группа анионов .....	280
12.4. Третья аналитическая группа анионов .....	283
12.5. Анализ смеси анионов первой — третьей аналитических групп (без ионов-восстановителей $S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , и $NO_2^-$ ) .....	285
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>287</i>
<b>Глава 13. Анализ объектов неизвестного состава .....</b>	<b>288</b>
13.1. Подготовка вещества к качественному анализу .....	288
13.2. Анализ смеси катионов первой и второй групп в отсутствие сульфат-, фосфат- и оксалат-ионов (схема 1) .....	289
13.3. Анализ смеси катионов первой и второй групп в присутствии сульфат-ионов (схема 2) .....	291
13.4. Анализ смеси катионов первой и второй групп в присутствии фосфат-, сульфат- и оксалат-ионов (схема 3) .....	292
13.5. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп (схема 4) .....	293
13.6. Значение качественного анализа в агрохимии, почвоведении .....	295
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>296</i>

### **Часть III КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

<b>Глава 14. Предмет и методы количественного анализа .....</b>	<b>298</b>
14.1. Количественный анализ и агроэкологический мониторинг .....	298
14.2. Классификация методов количественного анализа .....	302
14.3. Значение количественного анализа в сельском хозяйстве .....	306
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>307</i>
<b>Глава 15. Гравиметрический анализ .....</b>	<b>308</b>
15.1. Сущность и методы гравиметрического анализа.....	308
15.2. Подготовка вещества к количественному анализу .....	309
15.3. Выбор величины навески.....	310
15.4. Растворение анализируемого вещества.....	312
15.5. Выбор осадителя.....	313
15.6. Условия осаждения веществ .....	315
15.7. Фильтрование .....	317
15.8. Соосаждение.....	320
15.9. Высушивание и прокаливание осадка.....	322
15.10. Вычисления в гравиметрическом анализе .....	325
15.11. Лабораторные работы по гравиметрии .....	328

15.12. Значение гравиметрического анализа в агрохимии, почвоведении, зоотехнии.....	339
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	339
<b>Глава 16. Титриметрический анализ.....</b>	<b>341</b>
16.1. Основные понятия и термины титриметрии.....	341
16.2. Общие приемы титрования .....	344
16.3. Методы титриметрического анализа.....	346
16.4. Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе. Типовые расчеты .....	347
16.5. Стандартные растворы.....	351
16.6. Кривые титрования .....	354
16.7. Измерительная посуда. Проверка вместимости мерной посуды.....	357
16.8. Примеры расчетов в титриметрии .....	361
16.9. Значение титриметрического анализа в агрохимии, почвоведении, зоотехнии.....	364
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	364
<b>Глава 17. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) .....</b>	<b>366</b>
17.1. Сущность кислотно-основного титрования .....	366
17.2. Индикаторы кислотно-основного титрования.....	367
17.3. Кривые кислотно-основного титрования .....	374
17.4. Порядок титрования.....	387
17.5. Источники ошибок в кислотно-основном титровании.....	388
17.6. Ацидиметрическое титрование. Лабораторные работы .....	393
17.7. Алкаиметрическое титрование. Лабораторные работы.....	402
17.8. Метод обратного титрования. Лабораторные работы .....	407
17.9. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Лабораторные работы .....	410
17.10. Применение метода кислотно-основного титрования в сельскохозяйственном анализе .....	413
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	413
<b>Глава 18. Методы осадительного титрования.....</b>	<b>415</b>
18.1. Сущность и методы осадительного титрования.....	415
18.2. Кривые осадительного титрования .....	416
18.3. Индикаторы осадительного титрования .....	420
18.4. Аргентометрия .....	425
18.5. Тиоцианатометрия .....	427
18.6. Гексацианоферратометрия .....	428
18.7. Сульфатометрия .....	430
18.8. Индикаторные ошибки осадительного титрования .....	431
18.9. Лабораторные работы .....	433
18.10. Применение осадительного титрования при исследовании агрономических объектов.....	439
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	439

<b>Глава 19. Комплексометрическое титрование .....</b>	<b>442</b>
19.1. Сущность и классификация методов комплексометрического титрования.....	442
19.2. Комплексонометрия.....	443
19.3. Виды комплексонометрического титрования.....	452
19.4. Кривые комплексонометрического титрования .....	458
19.5. Лабораторные работы .....	462
19.6. Применение комплексонометрии в анализе почв, воды, удобрений.....	466
19.7. Примеры расчетов .....	467
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>468</i>
<b>Глава 20. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия) .....</b>	<b>470</b>
20.1. Сущность метода .....	470
20.2. Методы окислительно-восстановительного титрования.....	472
20.3. Виды окислительно-восстановительного титрования.....	473
20.4. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования.....	475
20.5. Кривые окислительно-восстановительного титрования .....	479
20.6. Перманганатометрическое титрование .....	483
20.7. Лабораторные работы .....	488
20.8. Дихроматометрическое титрование .....	491
20.9. Иодометрическое титрование .....	495
20.10. Лабораторные работы .....	500
20.11. Значение окислительно-восстановительного титрования в сельскохозяйственном анализе .....	501
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>502</i>
<b>Заключение.....</b>	<b>504</b>
<b>Словарь понятий .....</b>	<b>505</b>
<b>Приложение А.....</b>	<b>514</b>
<b>Приложение Б.....</b>	<b>524</b>
<b>Литература .....</b>	<b>533</b>
<b>Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия».....</b>	<b>537</b>



## Предисловие к третьему изданию

Второе издание учебника «Аналитическая химия» в двух книгах — книга 1 «Химические методы анализа» и книга 2 «Физико-химические методы анализа» — было выпущено издательством «Юрайт» в 2014 г. За годы, прошедшие после второго издания данного учебника, был накоплен полезный практический опыт его использования как студентами и аспирантами, так и профессорско-преподавательским составом Кубанского государственного аграрного университета, который с 2016 г. носит имя Ивана Тимофеевича Трубилина. Подбор материала в книгах учебника и его изложение вполне удовлетворяют требованиям Федерального образовательного стандарта высшего образования «ФГОС 3++» при подготовке бакалавров агрономических направлений по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Физико-химические методы анализа» и магистров направления «Агрохимия и агропочвоведение» по дисциплине «Инструментальные методы исследования».

В предлагаемом третьем издании учебника порядок и характер изложения материала в целом сохранен. Внесены уточнения в формулировки некоторых понятий, в написании отдельных уравнений реакций.

Предлагаемый учебник соответствует современному уровню развития аналитической химии и новым учебным программам для аграрных вузов. В основу учебника положен многолетний опыт преподавания аналитической химии в Кубанском государственном аграрном университете на факультете агрохимии и почвоведения и других биологических факультетах.

Задачей данного курса является усвоение студентами теоретических основ, методов и методик исследований, применяемых в сельскохозяйственном анализе. Для усиления связи курса с будущей специальностью в учебнике предлагаются работы, предусматривающие анализ сельскохозяйственных систем (почвы, растений, минеральных удобрений, химических средств защиты и др.).

Учебник «Аналитическая химия» включает две книги: книга 1 «Химические методы анализа»; книга 2 «Физико-химические методы анализа». Книги состоят из четырех частей, включающих 37 глав и приложения.

Книга 1 состоит из трех частей. В первой части «Общие вопросы» изложены метрологические основы курса и способы статистической обработки результатов количественного анализа; описание аппаратуры и техники выполнения анализа; особенностей пробоотбора и подготовки проб к анализу; теоретические основы кислотно-основного, окислительно-восстановительного равновесия, образования комплекс-

ных соединений и роль этих процессов в химическом анализе. Вторая часть посвящена качественному анализу, третья — количественному, представленному гравиметрическими и титриметрическими методами анализа. Завершает курс химического анализа расширенный библиографический список литературы в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5—2008, включающий источники, на которых базируется учебник.

Четвертая часть составляет книгу 2 «Физико-химические методы анализа». Книга 2 включает пять разделов: первый раздел посвящен общей характеристике физико-химических методов анализа; второй — спектральным методам анализа (атомная спектроскопия, молекулярно-абсорбционная, рентгеновская); третий — электрохимическим методам анализа (потенциометрия, кондуктометрия и вольтамперометрия); четвертый — хроматографическим методам анализа; пятый — физическим методам анализа, применяемым в сельскохозяйственном анализе (радиометрические, термические, масс-спектрометрия, рефрактометрия, поляриметрия, радиоспектроскопические).

Приложения содержат необходимый набор таблиц с ценными справочными материалами как для студентов, так и для учебно-вспомогательного персонала.

Учебник предназначен для подготовки бакалавров и магистров аграрных вузов.

В результате освоения курса аналитической химии по данному учебнику студент должен:

**знать**

- цели и задачи аналитической химии, роль и значение химических методов анализа в сельскохозяйственном производстве;
- принципы качественного анализа неорганических соединений, методы и способы его выполнения;
- методы выделения, разделения и концентрирования веществ (химические, хроматографические, экстракционные);
- методы, приемы и способы выполнения гравиметрического и титриметрического анализа сельскохозяйственных объектов, способы расчета концентрации определяемого вещества;
- основы математической статистики применительно к оценке правильности и воспроизводимости результатов количественного анализа;
- правила техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- основные литературные источники, справочную литературу по аналитической химии;

**уметь**

- пользоваться мерной посудой, аналитическими весами, готовить и стандартизовать растворы аналитических реагентов;
- отбирать среднюю пробу, составлять схему анализа, проводить качественный и количественный анализ вещества в пределах использования основных приемов и методов, предусмотренных программой;

- применять основные положения теории ионных равновесий к реакциям кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного и комплексометрического характера;
- выбирать оптимальный метод качественного и количественного анализа вещества;
- проводить разделение катионов и анионов химическими методами;
- прогнозировать возможность образования осадков при смешивании растворов с известной концентрацией растворенных веществ;
- проводить лабораторные опыты, объяснять суть конкретных аналитических реакций, их эффекты, оформлять отчеты по экспериментальным данным;
- выполнять исходные вычисления, итоговые расчеты с использованием статистической обработки результатов количественного анализа;
- самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по аналитической химии;

#### ***владеть***

- современной номенклатурой неорганических и органических соединений;
- навыками работы с химической посудой и простейшими приборами;
- способностью готовить реактивы для химического анализа;
- основными приемами и техникой выполнения химических экспериментов по аналитической химии, проведения пробирочных реакций;
- навыками выполнения основных аналитических операций при качественном и количественном анализе веществ;
- методикой экспериментального определения pH растворов при помощи индикаторов и приборов;
- навыками проведения систематического качественного анализа неизвестных соединений и их смесей;
- методами приготовления растворов заданной концентрации и их стандартизации;
- способностью к логическому и аргументированному анализу результатов экспериментов;
- методами статистической обработки экспериментальных результатов химического анализа.

### **Общепрофессиональные компетенции**

#### ***Владеть способностью и готовностью:***

- определить перечень оборудования и реактивов для организации контроля качества сельскохозяйственных объектов в соответствии с требованиями нормативных документов;
- организовать своевременную метрологическую поверку аналитического оборудования;
- определить способы отбора проб сельскохозяйственного назначения в соответствии с действующими требованиями;

- проводить анализ растительных систем, воды и почвы с помощью химических методов в соответствии с научными агроэкологическими задачами;

- работать с научной литературой, вести поиск, анализировать информацию, используя ее для решения профессиональных задач;

- участвовать в постановке научных задач и их экспериментальной реализации.

Надеемся, что использование данного учебника студентами позволит заложить фундамент для изучения профилирующих дисциплин. Будущие ученые-агрономы найдут в нем обобщение новых методов исследования биологических систем, основанных на применении современной инструментальной базы.

Выражаем благодарность авторам учебной аналитической литературы (академику Ю. А. Золотову, Т. Н. Шеховцовой, Ю. Я. Харитонову, В. П. Васильеву и др.), научные обобщения которых помогли нам в подготовке данного учебника.

**Авторы**

## Введение

**Аналитическая химия как наука, ее значение.** Аналитическая химия — наука о методах определения качественного и количественного состава различных веществ. Современное ее определение дано в Эдинбурге на конференции «Евроанализ» в 1993 г.: *«Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и во времени)».*

Воздух, вода, почва, горные породы, растения и животные — все это естественная окружающая среда. Здания, машины, книги, одежда, пищевые продукты и другие объекты составляют среду искусственного происхождения, созданную руками человека. Все естественные и искусственные объекты, материалы, из которых последние изготовлены, состоят из различных химических веществ. Для идентификации и оценки качества материалов требуются соответствующие методы анализа, способные дать полную информацию об их химическом составе и свойствах. Такую информацию может дать только аналитическая химия.

Аналитическая химия формирует подходы к анализу, разрабатывает его методы. Химический анализ неизвестного вещества включает два вида анализа — *качественный* и *количественный*. Задача качественного анализа — обнаружение отдельных компонентов (элементов или веществ) в анализируемом объекте, например обнаружение отдельных ионов в воде. Задачей количественного анализа является определение содержания отдельных компонентов в анализируемой пробе, например концентрации различных ионов в водном растворе.

Успехи в биотехнологии, медицине, электронике, в производстве новых материалов, сельском хозяйстве и других областях деятельности человека невозможны без современных методов аналитической химии. Химический анализ является одним из важнейших способов контроля сырья, готовой продукции, средством определения состава почв, удобрений, определения биологически важных веществ (жиров, витаминов, белков и т. д.), ядов, лекарственных препаратов в медицине и биологии. Применение методов анализа к исследованию состава и свойств веществ в условиях промышленного производства является предметом технического анализа; химический анализ физиологически важных веществ — одна из задач биохимии. Химический анализ почв, удобрений, растений относится к агрономической химии. Количественный агрохимический анализ растений, почв, удобрений включает все суще-



ствующие методы аналитической химии. Методы химического анализа неорганических и органических веществ значительно отличаются друг от друга вследствие того, что неорганические вещества в водных растворах и расплавах большей частью являются электролитами, а органические соединения — в основном неэлектролитами.

В данном учебнике рассматривается главным образом анализ неорганических веществ и особое внимание уделяется анализу соединений, имеющих важное значение в питании растений, плодородии почв, экологии. Аналитическая химия пользуется многочисленными методами, которые подразделяют на химические, физико-химические и физические. Физико-химические и физические методы часто выделяют в самостоятельный курс, так как именно они позволяют решать современные задачи аналитической химии. При создании новых материалов с особыми заданными свойствами в первую очередь используются методы аналитической химии, позволяющие строго контролировать качественный и количественный состав получаемых материалов, оценивать их с точки зрения экологической безопасности. За последнее десятилетие резко возросли требования к методам аналитической химии, особенно к чувствительности метода: современными аналитическими методами можно определять примеси до  $10^{12}$ — $10^{15}$  %.

**Из истории развития аналитической химии.** История развития аналитической химии переплетается с историей развития химической науки в целом. С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по твердости, вкусу, цвету и запаху, а также несложные приемы их очистки (перекристаллизация, фильтрование, перегонка). В IX—X вв. на Руси уже умели определять чистоту некоторых металлов, например серебра, а в XVII—XVIII вв. довольно широко пользовались так называемым пробирным анализом. Сохранились собственноручные записи Петра I о выполнении им опытов по анализу руд.

Термин «химический анализ» был введен в первой половине XVII в. англичанином Р. Бойлем (1627—1691). Им описаны реакции обнаружения серной и хлороводородной кислот действием солей кальция и серебра, применены природные красители в качестве индикаторов.

В России аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работ М. В. Ломоносова (1711—1765), который открыл закон сохранения массы веществ и ввел количественный учет при химических процессах. В книге «Первые основания металлургии или рудных дел» он описал ряд методов анализа. Французский химик А. Л. Лавуазье (1743—1794), руководствуясь законом сохранения массы веществ, произвел химический анализ воды, некоторых оксидов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), других соединений.

К началу XIX в. были открыты многие реакции, которые находят в основе современного химического анализа, а к середине XIX в. разработаны основы количественного анализа. Со второй половины XIX в. начали разрабатываться инструментальные (физические

и физико-химические) методы анализа, интенсивное развитие которых наблюдалось в течение всего XX столетия. Теоретические основы аналитической химии развивались по мере того, как создавался концептуальный фундамент физики, общей и неорганической, органической, координационной, физической химии.

В XVIII—XIX вв. большой вклад в разработку методов анализа неорганических веществ внесли шведские химики Т. У. Бергман (1735—1784) и Й. Я. Берцелиус (1779—1848), а также немецкие химики К. Фрезениус (1818—1897) и Г. Розе (1795—1864). Французский ученый Ж. Гей-Люссак (1778—1850) впервые осуществил количественное определение веществ титриметрическим методом. Большой вклад в развитие этого метода внес немецкий химик и фармацевт К. Ф. Мор (1806—1879). В известном руководстве по титриметрическому анализу «Учебник по химико-аналитическому методу титрования» (1856) он последовательно изложил различные методы титриметрического анализа и теоретически их обосновал. Ввел понятие о нормальности раствора, разработал метод определения серебра (метод Мора), усовершенствовал технику титриметрических измерений (бюретка Мора, зажим Мора и др.). На основе работ немецких ученых Р. В. Бунзена (1811—1899) и Г. Р. Кирхгофа (1824—1887) в 1859 г. был создан метод спектрального анализа. Классический сероводородный метод качественного анализа был разработан Г. Розе (1829). Схема систематического качественного анализа, предложенная Г. Розе и К. Фрезениусом, основывалась на эмпирическом сопоставлении обширного экспериментального материала, но природа сходств и различий была неясной. Открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона позволило научно обосновать классификацию катионов и анионов в качественном анализе.

Бурное развитие различных отраслей промышленности в XX в. потребовало создания новых и совершенствования существующих методов анализа, в первую очередь физико-химических и физических. Эти методы удовлетворяют таким требованиям, как экспрессность, высокая чувствительность, возможность автоматизации аналитического контроля производства различных материалов.

Первые спектрофотометры появились и получили распространение во второй четверти XX в. В 1950-е гг. разрабатывается атомно-абсорбционная спектроскопия, основателем которой является австралийский ученый А. Уолш.

В 1903 г. русский ученый М. С. Цвет (1872—1919) предложил оригинальный метод исследования, основанный на различной сорбируемости компонентов, содержащихся в смеси. Им же введен термин «хроматография». Весь XX в. хроматографический анализ активно развивался и в настоящее время является одним из основных методов в экологическом мониторинге. В том же 1903 г. немецкие химики Ф. Клостер и М. Грютерс предложили кондуктометрический метод, основанный на электропроводности растворов. Электрохимические методы ана-

лиза нашли широкое применение в сельском хозяйстве, экологии, медицине. В 1922 г. чешский физикохимик Я. Гейровский (1890—1967) предложил полярографический метод анализа, за разработку которого ему в 1959 г. была присуждена Нобелевская премия.

Экспериментальная работа в области различных наук обычно связана с разработкой новых методов анализа. Например, К. А. Тимирязев (1843—1920), изучая физиологию дыхания растений, одновременно разработал и применил новые, более точные методы определения оксида углерода. Методом меченых атомов изучен процесс фотоллиза воды в клетках зеленого растения. Кроме того, доказано, что растения поглощают диоксид углерода не только листьями из воздуха, но и корнями из почвы.

Большое значение для развития аналитической химии в нашей стране имела организация Института геохимии и аналитической химии, где под руководством академика А. П. Виноградова развивались наиболее перспективные направления химического анализа. В 1940—1960-е гг. создавалась атомная энергетика, организовывалось производство редких и редкоземельных металлов, налаживалось получение сверхчистых материалов для электронной промышленности и других отраслей новой техники. Методы аналитического контроля в производстве атомных материалов разрабатывались А. П. Виноградовым, Д. И. Рябчиковым, И. П. Алимариным, Б. П. Никольским, П. Н. Палеем, И. В. Тананаевым и др. В аналитическую химию редких и редкоземельных металлов весомый вклад внесли А. П. Виноградов, Д. И. Рябчиков, И. П. Алимарин, М. М. Сенявин, Ю. С. Склиаренко, А. Н. Ермаков, А. И. Пономарев. В разработке физико-химических методов анализа высокочистых металлов, полупроводниковых материалов и химических реактивов активно участвовали И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, М. С. Чупахин, Ю. В. Яковлев.

Наряду с разработкой новых методов количественного определения успешно развивались методы разделения и концентрирования элементов (хроматография, экстракция, соосаждение). Исследование возможностей хроматографического концентрирования и разделения элементов связано с именами Б. П. Никольского, К. В. Чмутова, Е. Н. Талона, Т. Б. Талона, Ф. М. Шемякина, Д. И. Рябчикова, М. М. Сенявина, В. В. Рачинского, К. М. Ольшановой. Существенный вклад в теорию экстракционного концентрирования и разделения элементов внесли И. П. Алимарин, В. И. Кузнецов, Ю. А. Золотов, А. И. Бусев. В частности, Ю. А. Золотов предложил теорию экстракции внутрикомплексных соединений, обосновал гидратно-сольватный механизм экстракции, разработал ряд методов разделения смесей металлов и концентрирования элементов, ввел понятие о гибридных методах анализа, написал труды «Экстракция внутрикомплексных соединений» и «Экстракционное концентрирование» (совместно с Н. М. Кузьминым), сейчас занимается высокоэффективной жидкостной хроматографией. Известные ученые А. П. Терентьев, М. О. Коршун, В. А. Климова, Н. Э. Гельман, В. Г. Березкин своими трудами содействовали разработке новых методов анализа органических соединений. Для развития отечественной аналитической химии много

сделали такие ученые, как А. К. Бабко, М. С. Полуэктов, К. Б. Яцимирский, И. М. Коренман, И. В. Пятницкий, А. Т. Пилипенко.

В настоящее время Научный совет по аналитической химии РАН координирует исследовательские работы в масштабах всей страны. Академик Ю. А. Золотов, возглавляющий совет, так описывает современное состояние этой отрасли науки: «Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями: расширение арсенала методов анализа, особенно в сторону физических и биологических; автоматизация и математизация анализа; создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; подход к решению задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах, появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа; дальнейшее расширение круга аналитических объектов».

**Химический анализ сельскохозяйственных объектов.** В современном обществе такие понятия, как «экология», «экологическая безопасность», «экологический мониторинг», звучат так часто, что отодвинули на второй план причину всех экологических проблем и изменений в химическом составе грунтовых вод, почв, растений, животных — деятельность человека. Объекты природной среды дают основные материалы для сельскохозяйственного анализа.

Для оценки степени негативных изменений в почвах сельскохозяйственного назначения осуществляют агроэкологический мониторинг — систему наблюдений и контроля за изменениями в составе пахотного слоя почвы и выращиваемых на ней сельскохозяйственных культур. В ходе агрохимического мониторинга обязательному определению в пахотном слое почвы, растениях и воде подлежат следующие показатели.

Показатель	Почва	Растения	Вода
Водородный показатель	+	–	+
Гумус	+	–	–
Фосфаты	+	+	+
Азот	+	+	+
Калий	+	+	+
Кальций	+	+	+
Сера	+	+	+
Кремний	+	+	–
Хлориды	+	+	+
Радионуклиды	+	+	+
Тяжелые металлы*	+	+	+
Остатки пестицидов**	+	+	+

\* Медь, кадмий, ртуть, хром, свинец, цинк, мышьяк.

\*\* Хлорорганические и фосфорорганические соединения.

Кроме определения этих показателей в агрохимической практике и зоотехническом анализе проводятся многочисленные исследования по оценке биологической активности почв, качества продукции растениеводства и животноводства. При этом определяются различные формы фосфатов, азота, калия, углеводы, жиры, витамины, ферменты; исследуются азотофиксация, нитрификация, денитрификация, дыхание и другие физиологические и биохимические процессы. Эти исследования проводятся с применением различных методов качественного и количественного анализа. Данные анализов позволяют оценить агрохимические свойства почв и их плодородие, а также качество выращиваемой сельскохозяйственной продукции и определить пути их повышения. Многокомпонентность образцов анализа, их изменяющийся состав обуславливают известные сложности в качественном и количественном определении химического состава сельскохозяйственных объектов. Анализ их требует не только высокочувствительных методов определения, но и эффективных методов разделения и концентрирования микрокомпонентов. Для получения достоверной информации принципиально важны все стадии анализа (отбор, сохранение и консервация проб, подготовка их к анализу), а также выбор метода и методики анализа.

Основное значение в сельскохозяйственном анализе принадлежит физическим и физико-химическим методам. Классические химические методы анализа (гравиметрия, титриметрия) широко применяются при определении влажности почвы, растений, кормов, а также форм связанной воды в почве, содержания гумуса (определение углерода по Тюрину), хлоридов, сульфатов, кальция, магния, других биогенных макроэлементов.

**Абсорбционная спектрофотометрия** (молекулярная и атомная) широко распространена в агрохимической практике при количественных определениях в почвах, растениях и природных водах основных макро- (N, P, Fe, Al, Ca, Mg, Si) и микроэлементов (Cu, Mn, Co, Zn, B, Mo), тяжелых металлов с выраженным токсическим действием (Pb, Cd, Cr, Hg, As), некоторых показателей биохимического и физиологического состояния растений. Полученная информация необходима для оценки обеспеченности агроэкосистем элементами питания, а также при контроле за получением экологически безопасной сельскохозяйственной продукции. Предел обнаружения микроэлементов атомно-абсорбционным методом 0,1—0,001 мкг/см<sup>3</sup> и ниже, что позволяет широко использовать этот метод в агроэкологическом мониторинге.

**ИК-спектроскопия** находит широкое применение в контроле качества сельскохозяйственной продукции: определение белков, жиров, витаминов, клетчатки, углеводов в различных видах продукции растениеводства, кормах. Метод характеризуется высокой экспрессностью, что особенно важно при выполнении массовых анализов.

**Поляриметрический, рефрактометрический методы** анализа широко применяют для определения содержания углеводов, в частно-



сти сахара в сахарной свекле. Методы отличаются простотой выполнения, экспрессностью и достаточно высокой точностью.

**Рентгенофлуоресцентный метод** все чаще применяется для анализа агрохимических и биологических объектов. Изучение химического состава почв, удобрений, растений и кормов необходимо для обеспечения производства безопасной и качественной сельскохозяйственной продукции. Метод позволяет определять одновременно большинство макро- и микроэлементов (S, P, Cl, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn). Это один из самых экспрессных методов анализа.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)** с индуктивно связанной плазмой позволяет определять макро- и микроэлементы в почвах, растениях, удобрениях. Сведения о содержании тяжелых металлов, радиоактивных элементов (уран, торий и др.) необходимы для осуществления систематического контроля агроландшафтов почв и продукции растениеводства.

**Нейтронно-активационный метод анализа (НАА)** растений применяется для определения азота, фосфора, калия, магния, хлора, кремния. Разработаны диагностические системы, позволяющие, в частности, в процессе развития растений, корректировать их минеральное питание с целью получения максимального урожая. Содержание азота в зерне пшеницы, ячменя и других зерновых культур является показателем его качества по белкам. Высококачественные системы НАА позволяют эффективно производить селекцию перспективных по содержанию белков сельскохозяйственных культур. Метод НАА находит широкое применение в приготовлении сбалансированных по минеральному составу кормовых рационов. Этот процесс требует проведения значительного количества анализов растительных проб на содержание азота, фосфора, калия и других элементов.

**Хроматография** — важнейший метод обнаружения, разделения и количественного определения пестицидов в почвах, растениях, кормах, воде. Часто хроматография является лучшим или единственным методом анализа этих объектов на содержание хлорорганических и фосфорорганических соединений. Высокоэффективная жидкостная хроматография, в частности ее разновидность — ионная хроматография, предназначена для разделения и количественного определения катионов и анионов в воде, вытяжках из почв, растений, кормов.

В сельскохозяйственном анализе широко применяются электрохимические методы анализа.

**Ионометрический метод** — один из наиболее распространенных методов анализа сельскохозяйственных объектов. Ионометрически определяют такие важные показатели в почвах, растениях, пищевых продуктах, кормах, как окислительно-восстановительный потенциал; pH; содержание калия, нитратов, кальция, магния и других элементов. Определяемая величина рК («показатель калия») находится в основе понятия калийного потенциала — важнейшего показателя калийного состояния почвы. Ионометрия позволяет осуществлять экспресс-кон-

троль содержания фторидов в почвах, растениях, поливных водах. Главные достоинства метода — простота обслуживания и экспрессность.

**Кондуктометрия** применяется в анализе почв на засоленность, воды для определения общей минерализации, содержания сульфатов, хлоридов, а также влажности почвы, зерна, других показателей.

В связи с возрастающим количеством выполняемых анализов все большее значение приобретают автоматические и дистанционные методы анализа почв, воды, растений, кормов для животных, продукции растениеводства и животноводства.

Из краткого обзора применения различных методов анализа в агрохимии, почвоведении, зоотехнии следует, что подготовка специалистов агропромышленного комплекса (агрономы, агрохимики, агроэкологи, зооинженеры, ветеринары и др.) связана с получением серьезных знаний в области теории аналитических методов и практических навыков работы с аналитической техникой.

**Аналитическая химия как фундаментальная учебная дисциплина.** Задачи, которые придется решать специалистам сельского хозяйства в ближайшем будущем, могут радикально отличаться от сегодняшних. Это обусловлено не только быстрыми изменениями за последнее десятилетие в развитии новейших аналитических методов, но и возрастающей сложностью задач, возникающих перед обществом (быстрое развитие молекулярной биологии, вирусологии, загрязнение окружающей среды в результате стихийных бедствий и т. п.). В связи с этим академическое обучение по химическим дисциплинам должно обеспечить широкую образованность; в университете должны закладываться основы теоретических знаний и экспериментальной практики по аналитической химии.

Курс аналитической химии в аграрных вузах углубляет знания, полученные студентами при изучении неорганической химии, развивает мышление, дает основные навыки работы в химической лаборатории, приучает к самостоятельному выбору метода и методики выполнения конкретного анализа, готовит студента к освоению курсов физической и коллоидной химии, агрохимии, биохимии, почвоведения и других дисциплин. При этом важное значение приобретают учебники, в которых излагаются общие теоретические основы аналитической химии, качественный и количественный анализ, методики анализа конкретных объектов.

В России в числе первых классических руководств по химическому анализу можно назвать работы академика В. М. Севергина (1765—1826) «Руководство к испытанию минеральных вод» (1796) и «Пробирное искусство, или Руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801), способствовавшие развитию аналитической химии в России. После В. М. Севергина первый учебник по аналитической химии — «Аналитическая химия» издал в 1871 г. Н. А. Меншуткин (1842—1907). Книга, включающая разделы «Качественный анализ» и «Количественный анализ», выдержала 16 изданий

(последнее — в 1931 г.). Позднее на русском языке были написаны и изданы многочисленные учебники и учебные пособия по аналитической химии. С середины XX столетия вклад в развитие различных областей теоретической и прикладной аналитической химии, а также в создание учебников и практических руководств внесли отечественные ученые В. Н. Алексеев, И. П. Алимарин, А. П. Арзамасцев, А. К. Бабко, Н. И. Блок, А. И. Бусев, В. П. Васильев, Ю. А. Золотов и его последователи, В. М. Иванов, И. М. Коренман, А. П. Крешков, В. И. Кузнецов, Н. М. Кузьмин, Л. А. Кунин, Ю. Ю. Лурье, Ю. С. Ляликов, О. М. Петрухин, А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий, С. Б. Саввин, Н. А. Тананаев, И. В. Тананаев, З. М. Туровцева, Ф. М. Шемякин и др. Такие учебники, как «Основы аналитической химии» в трех томах А. П. Крешкова (1973), «Количественный анализ» В. Н. Алексеева (1972), «Курс химического качественного анализа» Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро (1960), «Аналитическая химия» в двух книгах В. П. Васильева (1989), «Физико-химические методы анализа» Ю. С. Ляликова (1964), изданные во второй половине XX в., являются классическими. В этих учебниках аналитическая химия представлена как фундаментальная учебная дисциплина. В сельскохозяйственных вузах нашей страны высоко ценился учебник И. К. Цитовича «Курс аналитической химии», выдержавший шесть изданий (последнее было осуществлено в 1994 г.). В связи с интенсивным развитием аналитического оборудования в последнее десятилетие возникла необходимость создания новых учебников, отражающих современное состояние аналитической химии и специфики ее применения в различных областях.

Современным отечественным фундаментальным изданием по аналитической химии является труд «Основы аналитической химии», вышедший в двух книгах под редакцией Ю. А. Золотова в 1996 г. (книга первая — «Общие вопросы. Методы разделения», книга вторая — «Химические методы анализа»). В 2004 г. появилось третье издание этого учебника, предназначенного для студентов химических специальностей высших учебных заведений и отражающего современный уровень аналитической химии как науки. В 2001—2003 гг. опубликован учебник Ю. Я. Харитонova для студентов фармацевтических и медицинских вузов «Аналитическая химия» в двух книгах (книга первая — «Общие теоретические основы. Качественный анализ», 2001 г., книга вторая — «Количественный анализ. Физико-химические методы анализа», 2003 г.). В этом учебнике хорошо показана специфика аналитической химии для фармакологии и медицины. Лабораторный практикум в четырех томах и задачник в двух по анализу пищевых продуктов для технологических вузов Я. И. Коренмана (2005) наиболее полно отражает применение современных методов анализа в контроле за качеством продуктов питания.

Современный научный уровень аналитической химии за рубежом, роль аналитической химии в развитии различных отраслей промышленности и охране окружающей среды, пути совершенствования анали-

тической химии как науки полно отражены в издании «Аналитическая химия. Проблемы и подходы» (в двух томах), написанном коллективом ученых-аналитиков и преподавателей ведущих университетов и научных центров Европы. Этот учебник вышел в 2004 г. в серии «Лучший зарубежный учебник» (перевод с англ.) под редакцией Ю. А. Золотова.

Для аграрных вузов уже более десяти лет не издавались новые учебники по аналитической химии, поэтому назрела необходимость в подготовке такого издания. При написании курса аналитической химии для биологических специальностей аграрных вузов мы стремились излагать материал, соблюдая принципы современной науки и научного мировоззрения: систематизации, доступности и наглядности; связи обучения с будущей специальностью; межпредметных связей.

# Часть I

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ





# Глава 1

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Конечная цель любого химического анализа заключается в получении достоверных и надежных результатов, правильно отражающих качественный и количественный состав анализируемой пробы. Для достижения этой цели необходимо знать:

- основные понятия аналитической химии и ее задачи;
- количественные законы химии;
- способы расчетов молярных масс эквивалентов различных соединений, концентрации растворов, содержания определяемого компонента в анализируемом веществе по аналитическому сигналу;
- математические методы обработки результатов аналитических измерений.

### 1.1. Понятия и термины аналитической химии

**Аналитическая химия** — химическая наука, изучающая методы и средства химического анализа.

**Химический анализ** — совокупность методов и приемов исследования химического состава, строения и состояния анализируемых веществ и их смесей.

Различают качественный и количественный анализы.

**Задача качественного анализа** — обнаружение отдельных химических элементов, ионов, молекул веществ с применением аналитических (качественных) реакций.

**Аналитическая реакция** — реакция между исследуемым веществом и специально подобранным реактивом, сопровождающаяся внешним эффектом (появлением, исчезновением или изменением окраски, выделением осадка или газа).

**Задачей количественного анализа** является определение количественного содержания отдельных элементов в их соединениях, отдельных веществ в смесях (ионов в водных растворах). Основные объекты качественного и количественного анализа в сельском хозяйстве — почвы, растения, удобрения, корма, сельскохозяйственные яды и др.

**Средствами химического анализа** являются приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров.

**Метод анализа** — теоретически обоснованный принцип, положенный в основу анализа (независимо от определяемого компонента). При различии в принципах все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Следует отличать метод от методики анализа.

**Методика анализа** — подробное описание всех условий и операций анализа исследуемого вещества. В методиках обязательно указываются объекты анализа, определяемые компоненты и применяемый метод.

В настоящее время аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами. Источником аналитической информации служит реальный объект, исследуемая проба. Как правило, объект анализа представляет собой многокомпонентную систему.

Для получения аналитической информации используются различные свойства, характерные для данной системы. *Свойства вещества, не зависящие от их количества, называют интенсивными, зависящие — экстенсивными.* Например, температура, давление, частота линии в спектре — интенсивные свойства; масса, объем, сила тока, интенсивность спектральных линий — экстенсивные свойства. Качественный анализ основан на интенсивных свойствах вещества, количественный — на экстенсивных.

Проявление или изменение химических или физических свойств вещества фиксируется в виде аналитического сигнала, который может быть измерен. Все методы анализа основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*.

**Аналитический сигнал** проявляется в результате некоторого целенаправленного воздействия на пробу в ходе анализа. Как правило, название метода соответствует регистрируемому аналитическому сигналу, что показано в табл. 1.1, где приведены важнейшие методы анализа. Аналитический сигнал по своей природе специфичен, т. е. относится только к вполне определенным атомам, молекулам или другим частицам. Однако на практике аналитические сигналы разных веществ часто бывают очень близки и регистрирующие приборы не в состоянии их различить. Кроме того, на аналитический сигнал определяемого вещества могут накладываться сигналы растворителя, реагентов, примесей.

Таблица 1.1

**Важнейшие методы химического анализа**

Измеряемая физическая величина (регистрируемый аналитический сигнал)			Название метода
Физическая величина	Символ	Единица измерения	
Масса	$m$	кг	Гравиметрия, масс-спектрометрия
Объем	$V$	$\text{м}^3$	Титриметрия, газоволюметрия

Измеряемая физическая величина (регистрируемый аналитический сигнал)			Название метода
Физическая величина	Символ	Единица измерения	
Плотность	$\rho$	кг/м <sup>3</sup>	Денситометрия
Электродный потенциал	$\phi$	В	Потенциометрия
Количество электричества для электродной реакции	$q$	Кл (кулон)	Кулонометрия
Сила диффузного тока при восстановлении или окислении на электроде	$I_d$	А	Полярография (вольтамперометрия)
Удельная электрическая проводимость раствора	$\chi$	См·м <sup>-1</sup>	Кондуктометрия
Поглощение электромагнитного излучения в оптическом диапазоне спектра	$T$ — пропускание; $D$ (или $A$ ) — оптическая плотность	%	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия
Рассеяние света	$T$ — пропускание; $I_\alpha$	% мкА	Нефелометрия, турбидиметрия
Поглощение или испускание инфракрасных лучей	$T$ — пропускание; $\bar{\nu}$ — волновое число	% см <sup>-1</sup>	Инфракрасная спектроскопия (ИКС)
Электромагнитное излучение в УФ и видимой областях спектра	$I$	мкА	Атомно-эмиссионная спектрометрия
Рентгеновское излучение	$I_p$	мкА	Рентгено-эмиссионный
$\gamma$ -Излучение	$\lambda$	нм	Нейтронно-активационный
Поглощение электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне	$I_\infty$ — интегральная интенсивность сигнала	мкм	Радиоспектроскопия, ядерно-магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс
Радиоактивность ( $\gamma$ -, $\alpha$ -, $\beta$ -излучение)	$A$ — абсолютная активность	Бк (беккерель)	Метод радиоактивных индикаторов, радиоактивационный
Показатель преломления	$n_\lambda$	—	Рефрактометрия

Измеряемая физическая величина (регистрируемый аналитический сигнал)			Название метода
Физическая величина	Символ	Единица измерения	
Вращение плоскости поляризации	$\alpha$	° (градус)	Поляриметрия
Скорость реакции	$\nu$	моль/(л·с)	Кинетический
Тепловой эффект реакции (изменение температуры)	$T$	К	Термический
Динамическая вязкость	$\eta$	Па·с	Вискозиметрия
Поверхностное натяжение	$\sigma$	Н/м	Тензиметрия
Понижение температуры замерзания	$\Delta T_3$	К	Криоскопия
Повышение температуры кипения	$\Delta T_{\text{кип}}$	К	Эбуллиоскопия

*Примечание.* В — вольт; А — ампер; См — сименс; мкА — микроампер; К — кельвин; нм —  $10^{-9}$  м.

Для получения сигнала, наиболее близкого к истинному, проводят предварительное разделение, при котором определяемый компонент отделяют от мешающих его определению веществ. Для учета посторонних мешающих сигналов применяют *холостую пробу* (холостой опыт). Холостая проба, содержащая все компоненты, кроме определяемого, должна быть проведена через все стадии анализа; сигнал от этой пробы вычитают из общего сигнала.

По происхождению аналитического сигнала методы количественного анализа можно разделить на химические, физические и физико-химические.

**Химические** методы основаны на применении различных типов химических реакций, в том числе кислотно-основных, окислительно-восстановительных, комплексообразования, осаждения. К химическим методам относят гравиметрические и титриметрические методы анализа. Для регистрации аналитического сигнала в гравиметрии служат аналитические весы, в титриметрии — измерительная посуда (бюретки, мерные пипетки). Иногда аналитический сигнал фиксируют визуально (выделение газа, изменение окраски индикатора).

**Физические** методы основаны на измерении показателей каких-либо физических свойств (плотность, электропроводность, разность потенциалов и др.).

**Физико-химические** методы основаны на изменении физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций.

Четких границ между химическими, физико-химическими и физическими методами нет. Физико-химические и физические методы анализа часто называют *инструментальными*, подчеркивая этим, что регистрация аналитического сигнала в них осуществляется с помощью измерительных устройств (инструментов). В настоящее время при определении загрязняющих веществ все большее применение получают биологические методы, основанные на использовании живых организмов в качестве аналитических индикаторов.

Основные требования, предъявляемые к методам анализа: точность и хорошая воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения определяемых компонентов, избирательность, простота выполнения, экспрессность, возможность автоматизации.

Химические методы (гравиметрия, титриметрия), несмотря на большую точность определения, трудоемки и малочувствительны. К экспрессным относятся физические, физико-химические и биологические методы.

Современная аналитическая химия включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа (ФХМА). Выделение ФХМА в самостоятельный раздел условно, так как этими методами решаются задачи и качественного, и количественного анализа.

С позиций метрологии (науки об измерениях) химический анализ — это анализ химического состава вещества, в котором измеряемой величиной является количество одного или нескольких видов химических частиц (атомов, ионов, молекул) в исследуемых образцах. Метрология составляет важнейший раздел аналитической химии, метрологический контроль и обработка результатов анализа являются необходимым этапом при решении любой задачи количественного анализа.

К метрологическим показателям относятся: количество вещества, масса, концентрация, степень чистоты вещества, характеристики методов анализа, способы обработки результатов анализа.

## 1.2. Количество вещества

**Количество вещества**  $\nu$  (символ  $n_\nu$  или  $n(\nu)$ , единица — моль) — физическая величина, определяемая числом его структурных элементов. К структурным элементам вещества относятся атомы, молекулы, ионы, электроны и другие частицы, в том числе условные, например  $1/2$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или эквивалент  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$n(\nu) = \frac{N(\nu)}{N_A}, \quad (1.1)$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $N(\nu)$  — число частиц вещества  $\nu$ .

Один моль — количество вещества, содержащее столько структурных элементов ( $N$ ), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Число атомов в 0,012 кг углерода  $^{12}\text{C}$  равно постоянной Авогадро  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ . Следовательно, 1 моль — это такое количество вещества ( $B$ ), которое содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  частиц.

В большинстве химических реакций принимает участие не целая частица вещества (молекула или атом), а лишь определенная ее часть, называемая эквивалентом.

**Эквивалент** — реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.

В общем, эквивалент — это реальная или условная частица вещества, эквивалентная одному заряду в данной химической реакции. При кислотно-основной реакции единица заряда соответствует одному катиону водорода, при окислительно-восстановительной реакции один заряд соответствует одному электрону.

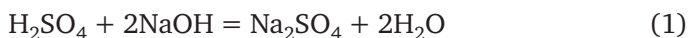
Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции, называется *фактором эквивалентности* ( $f_{\text{эк}}$ ),  $f_{\text{эк}} \leq 1$ .

Применение фактора эквивалентности  $f_{\text{эк}}$ , являющегося дробной величиной, не всегда удобно, поэтому на практике пользуются эквивалентным числом  $z_{\text{эк}}$  — величиной, обратной фактору эквивалентности:  $z_{\text{эк}} = 1/f_{\text{эк}}$ ;  $f_{\text{эк}} = 1/z_{\text{эк}}$ .

**Эквивалентное число**  $z_{\text{эк}}$  показывает, во сколько раз реальная частица больше условной (эквивалента) или сколько эквивалентов содержит одна реальная частица. Оно всегда больше или равно единице:  $z_{\text{эк}} \geq 1$ .

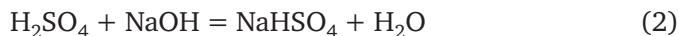
Эквивалент одного и того же вещества может быть различен в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Поэтому при расчете эквивалента вещества следует указывать соответствующую химическую реакцию.

Например, в кислотно-основной реакции



участвуют оба катиона водорода каждой молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; одному катиону  $\text{H}^+$  эквивалентна условная частица —  $1/2$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ ,  $z_{\text{эк}} = 2$ .

Если серная кислота и гидроксид натрия взяты в таких соотношениях, что в результате реакции образуется кислая соль гидросульфат натрия



то в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  замещается только один катион водорода; одному катиону  $\text{H}^+$  эквивалентна реальная частица — молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $f_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ ,  $z_{\text{ЭК}} = 1$ .

В окислительно-восстановительной реакции



степень окисления серы S меняется от  $-2$  до  $+4$ , молекула  $\text{H}_2\text{S}$  отдает 6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица —  $1/6$  молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $f_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6$ ,  $z_{\text{ЭК}} = 6$ .

**Количество вещества эквивалентов** В (символ  $n_{\text{ЭК}}(\text{B})$ , единица — моль) — физическая величина, пропорциональная числу эквивалентов вещества В,

$$n_{\text{ЭК}}(\text{B}) = \frac{N_{\text{ЭК}}(\text{B})}{N_{\text{A}}}, \quad (1.2)$$

где  $N_{\text{ЭК}}(\text{B})$  — число эквивалентов вещества;  $N_{\text{A}}$  — постоянная Авогадро.

Количество вещества эквивалентов связано с эквивалентным числом  $z_{\text{ЭК}}$  и количеством вещества  $N(\text{B})$  соотношением:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{B}) = z_{\text{ЭК}} n(\text{B}). \quad (1.3)$$

Из приведенных выше реакций (1) и (2) следует, что в кислотно-основной реакции (1)  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ ,  $z_{\text{ЭК}} = 2$ ,  $n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = z_{\text{ЭК}} \times n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль:

$$N_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{ЭК}} \cdot N_{\text{A}} = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ экв/моль}.$$

В окислительно-восстановительной реакции (3)  $z_{\text{ЭК}} = 6$ ,  $n(\text{H}_2\text{S}) = 2$ ,  $n_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) = z_{\text{ЭК}} \cdot n(\text{H}_2\text{S}) = 6 \cdot 2 = 12$  моль условных частиц ( $1/6$  молекул):

$$N_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{S}) = n_{\text{ЭК}} \cdot N_{\text{A}} = 12 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 72,24 \cdot 10^{23} \text{ экв/моль}.$$

### 1.3. Масса вещества

**Относительная атомная масса элемента** (символ  $A_r$ , безразмерная величина) — средняя масса атома элемента  $m_{\text{ср}}(\text{Э})$  в его природном изотопном составе, отнесенная к  $1/12$  массы атома углерода —  $m(^{12}_6\text{C})$  (углеродной единице — у.е.):

$$A_r(\text{Э}) = \frac{m_{\text{ср}}(\text{Э})}{1/2 m(^{12}_6\text{C})}. \quad (1.4)$$

**Атомная единица массы** (а.е.м.):

$$\text{а.е.м.} = 1 \text{ у.е.} = 1/12 m(^{12}_6\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$



Масса атома любого элемента  $m(\text{Э})$  равна произведению его относительной атомной массы на атомную единицу массы:

$$m(\text{Э}) = A_r \cdot (\text{а.е.м.}); \quad (1.5)$$

$$m(\text{Cl}) = 35,5 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 58,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

**Относительная молекулярная масса** (символ  $M_r$ , безразмерная величина) — отношение средней массы молекулы вещества определенного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к  $1/12$  массы атома углерода —  $1/12m(^{12}_6\text{C})$ .

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс элементов, образующих молекулу:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O});$$

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 + 32 + 64 = 98.$$

Масса молекулы любого вещества равна произведению ее относительной молекулярной массы на атомную единицу массы:

$$m(\text{молекулы}) = M_r \cdot (\text{а.е.м.}); \quad (1.6)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,67 \cdot 10^{-25} \text{ кг.}$$

**Молярная масса вещества В** (символ  $M_B$  или  $M(\text{В})$ , единица — г/моль или кг/моль) — масса одного моля вещества.

Если имеется вещество массой  $m$ , то молярная масса равна отношению массы вещества ( $m$ ) к количеству вещества ( $n$ ):

$$M(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{n(\text{В})}. \quad (1.7)$$

Численно молярная масса вещества  $M(\text{В})$  равна относительной молекулярной массе  $M_r(\text{В})$ , т. е. суммарной массе всех атомов в частице, отнесенной к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}_6\text{C}$ :

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98, \text{ а } M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

*Молярная масса — одна из констант вещества, определяемая только его составом.*

Зная массу вещества ( $m$ ) и его молярную массу  $M$ , вычисляют количество вещества:

$$n(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{M(\text{В})}. \quad (1.8)$$

**Молярная масса эквивалентов вещества В** (символ  $M_{\text{эк}}(\text{В})$ , единица — г/моль или кг/моль) — отношение массы вещества В к количеству вещества эквивалентов  $\text{В}(n_{\text{эк}})$ :

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{n_{\text{эк}}(\text{B})}. \quad (1.9)$$

Поскольку  $n_{\text{эк}}(\text{B}) = z_{\text{эк}} n(\text{B})$ , молярная масса эквивалентов вещества В [ $M_{\text{эк}}(\text{B})$ ] равна отношению молярной массы вещества к эквивалентному числу:

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{M(\text{B})}{z_{\text{эк}}(\text{B})}. \quad (1.10)$$

Если воспользоваться фактором эквивалентности  $f_{\text{эк}}$ , то молярная масса эквивалентов вещества равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности  $f_{\text{эк}}$ :

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = M(\text{B}) f_{\text{эк}}(\text{B}). \quad (1.11)$$

Для кислот при полной их нейтрализации эквивалентное число  $z_{\text{эк}}$  равно числу катионов водорода  $\nu(\text{H}^+)$ . Молярную массу эквивалентов кислот можно вычислить по уравнению (1.12):

$$M_{\text{эк}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\nu(\text{H}^+)}. \quad (1.12)$$

Например,  $M_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4, z_{\text{эк}} = 3) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 3 = 98 : 3 = 32,66 \text{ г/моль}$ .

Для оснований в реакциях полной нейтрализации эквивалентное число  $z_{\text{эк}}$  равно числу гидроксид-ионов  $\nu(\text{OH}^-)$ :

$$M_{\text{эк}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\nu(\text{OH}^-)}. \quad (1.13)$$

Например,  $M_{\text{эк}}(\text{Ca}(\text{OH})_2, z_{\text{эк}} = 2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) / 2 = 74,08 : 2 = 37,04 \text{ г/моль}$ .

Молярные массы эквивалентов солей в реакциях обмена вычисляют, учитывая поведение соли в реакции.

Например, один моль карбоната калия в реакции:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{KHCO}_3 + \text{KCl}$  взаимодействует с одним молем ионов водорода, следовательно, эквивалентное число равно единице ( $z_{\text{эк}} = 1$ ). Молярная масса эквивалентов карбоната калия равна молярной массе соли:

$$M_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{CO}_3, z_{\text{эк}} = 1) = M(\text{K}_2\text{CO}_3) / 1 = 138,21 \text{ г/моль}.$$

В реакции  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  один моль карбоната калия взаимодействует с двумя молями ионов водорода, эквивалентное число равно двум ( $z_{\text{эк}} = 2$ ). Следовательно, в данной реакции молярная масса эквивалентов карбоната калия равна  $1/2$  молярной массы соли:

$$M_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{CO}_3, z_{\text{эк}} = 2) = 1/2 M = 138,21 : 2 = 69,105 \text{ г/моль}.$$

В общем,  $z_{\text{эк}}(\text{соли})$  равно произведению числа катионов металла  $\nu(\text{Me}^{n+})$  на его заряд  $z(\text{Me}^{n+})$ :

$$z_{\text{эк}}(\text{соли}) = v(\text{Me}^{n+}) \cdot z(\text{Me}^{n+}).$$

Молярную массу эквивалентов соли можно вычислить по уравнению

$$M_{\text{эк}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{v(\text{Me}^{n+}) \cdot z(\text{Me}^{n+})}. \quad (1.14)$$

## 1.4. Концентрация вещества

**Концентрация вещества** — физическая величина, определяющая количественный состав смеси, раствора или расплава.

Наряду с температурой и давлением концентрация является основным термодинамическим параметром состояния системы. Способы выражения состава системы разнообразны. Приводим только способы, рекомендованные ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) и широко применяемые в аналитической химии.

**Молярная концентрация вещества**  $B$  (символ  $c_B$  или  $c(B)$ , единица — моль/м<sup>3</sup> или моль/л) — отношение количества растворенного вещества  $n(B)$  к объему раствора  $V_p$  (л):

$$c(B) = \frac{n(B)}{V_p}. \quad (1.15)$$

Поскольку количество вещества  $n(B) = m(B) / M(B)$ , уравнение (1.15) можно представить в виде

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V_p}. \quad (1.16)$$

Распространенная сокращенная форма записи единицы молярной концентрации  $M$  удобна в использовании.

Записи 0,1 М KCl или 0,02 М CuSO<sub>4</sub> означают соответственно децимолярный (0,1 моль/л) раствор хлорида калия и двусантимольарный (0,02 моль/л) раствор сульфата меди.

Применение термина «концентрация» к числу частиц в 1 м<sup>3</sup> или в 1 см<sup>3</sup>, а также к плотности числа частиц недопустимо.

Концентрацию вещества можно вычислить, зная навеску вещества, взятую для приготовления определенного объема раствора.

### Пример

Вычислить молярную концентрацию раствора щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, полученного растворением 1,7334 г кислоты в мерной колбе вместимостью 250 мл.

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_p;$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,7334 \text{ г}; V_p = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л};$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,06 \text{ г/моль};$$

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,7334 : (126,06 \cdot 0,25) = 0,055 \text{ моль/л}.$$

**Молярная концентрация эквивалентов вещества В** (символ  $c_{\text{эк}}(\text{В})$ , единица — моль/м<sup>3</sup> или моль/л)<sup>1</sup> равна отношению количества вещества эквивалентов  $n_{\text{эк}}(\text{В})$  к объему раствора  $V_p$  (л):

$$c_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{В})}{V_p}. \quad (1.17)$$

Количество вещества эквивалентов можно представить в виде (см. (1.9))

$$n_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{M_{\text{эк}}(\text{В})}, \quad (1.18)$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{В})$  — молярная масса эквивалентов, г/моль;  $m(\text{В})$  — масса вещества, г.

Вводим уравнение (1.18) в уравнение (1.17):

$$c_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{M_{\text{эк}}(\text{В}) \cdot V_p}. \quad (1.19)$$

Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов вещества — н.

Обозначение  $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4, z = 2) = 0,1$  н. отвечает молярной концентрации эквивалентов серной кислоты, децинормальному водному раствору, содержащему в 1 л 1/10 молярной массы эквивалентов, т. е.  $49 \cdot 0,1 = 4,9$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из приведенных уравнений (1.16) и (1.19) следует, что

$$c_{\text{эк}}(\text{В}) = z_{\text{эк}} c(\text{В}), \quad (1.20)$$

т. е. молярная концентрация эквивалентов вещества (В) в  $z_{\text{эк}}$  раз больше его молярной концентрации.

### Пример

В 5 л водного раствора  $\text{KMnO}_4$  содержится 15,8 г перманганата калия. Найти молярную концентрацию эквивалентов, если  $z_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 5$ .

$$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4, z_{\text{эк}} = 5) = m(\text{KMnO}_4) / (M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_p);$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 15,8 \text{ г};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4, z_{\text{эк}} = 5) = 158,03:5 = 31,606 \text{ г/моль}; V_p = 5 \text{ л};$$

$$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 15,8 : (31,606 \cdot 5) = 0,1 \text{ моль/л} = 0,1 \text{ н.}$$

Для обозначения молярной концентрации растворенного вещества («нормальной» концентрации по старой терминологии) обычно применяют символ «н.». Применение терминов «нормальность», «нормальная концентрация», как и символа  $N$ , для сокращенного обозначения молярной концентрации эквивалентов вещества В не рекомендуется.

<sup>1</sup> Иногда приводится размерность моль-экв/л или моль-экв/м<sup>3</sup>.

**Моляльная концентрация вещества В** (символ  $c_m(\text{В})$ , единица — моль/кг) — количество растворенного вещества В,  $n(\text{В})$ , деленное на массу растворителя  $m_s$  (кг):

$$c_m(\text{В}) = \frac{n(\text{В})}{m_s}, \quad (1.21)$$

где  $m_s$  — масса растворителя, кг.

Количество вещества равно:  $n(\text{В}) = m(\text{В}) / M(\text{В})$ , поэтому, вводя это выражение в уравнение (1.21), получаем удобное для расчетов уравнение

$$c_m(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{M(\text{В}) \cdot m_s}. \quad (1.22)$$

Сокращенное обозначение единицы моляльности моль/кг = Мн.

Например, при  $c_m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0$  моль/кг, или 2,0 Мн, в растворе (или смеси) на каждый килограмм воды (растворитель) приходится 2 моль хлороводорода. Такой раствор называется двумоляльным.

Для насыщенных растворов и неизотермических условий применение моляльной концентрации предпочтительнее молярной, поскольку моляльная концентрация не зависит от температуры и от изменения объема раствора, наблюдающегося при смешивании реальных растворов.

**Титр** раствора вещества В (символ  $T$ , единица — г/мл) — концентрация стандартного раствора, равная массе вещества  $m(\text{В})$ , содержащегося в 1 мл раствора:

$$T(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{V_p}, \quad (1.23)$$

где  $m(\text{В})$  — масса растворенного вещества, г;  $V_p$  — объем раствора, мл.

Зная титр раствора, можно рассчитать другие виды концентраций. Например, молярная концентрация вещества:

$$c(\text{В}) = \frac{T(\text{В}) \cdot 1000}{M(\text{В})}. \quad (1.24)$$

Молярная концентрация эквивалентов вещества

$$c_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{T(\text{В}) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(\text{В})}, \quad (1.25)$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{В})$  — молярная масса эквивалентов вещества, г/моль.

#### Пример

Азотную кислоту массой 1,4186 г растворили в 250 мл раствора. Вычислите титр и молярную концентрацию раствора.

Титр находят по уравнению (1.23):  $T(\text{HNO}_3) = m(\text{HNO}_3) : V_p = 1,418 : 250 = 0,005672 \text{ г/мл}$ .

Молярную концентрацию раствора  $\text{HNO}_3$  вычисляем по уравнению

$$c(\text{HNO}_3) = (T \cdot 1000) : M(\text{HNO}_3) = (0,005672 \cdot 1000) : 63 = 0,09003 \text{ моль/л}.$$

---

Часто состав раствора выражают в *долях компонента* от общего количества вещества. Различают молярную  $x(\text{B})$ , массовую  $\omega(\text{B})$  и объемную  $\varphi(\text{B})$  доли.

Массовая доля  $\omega$ , выраженная в процентах, называется процентной концентрацией.

**Массовая доля растворенного вещества В** (символ  $\omega_{\text{в}}$  или  $\omega(\text{B})$ , безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества  $M(\text{B})$  к массе раствора ( $m_p$ ):

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m_p}. \quad (1.26)$$

Если известны плотность  $\rho$  и объем раствора  $V_p$ , то

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{\rho \cdot V_p}. \quad (1.27)$$

Запись  $\omega(\text{HCl}) = 0,2$  означает, что массовая доля хлороводорода равна 0,2, или 20 мас. % (20 %-ный раствор  $\text{HCl}$  в воде).

Когда необходимо указать растворитель, то обозначение массовой доли вещества В принимает вид:  $\omega(\text{HCl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,01$ : массовая доля хлороводорода в этаноле равна 1 мас. % (1 %-ный раствор  $\text{HCl}$  в этаноле).

**Молярная доля растворенного вещества В** (символ  $x(\text{B})$ , безразмерная величина) равна отношению количества этого вещества  $n(\text{B})$  к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{\sum_{i=1}^{n-1} n_i}, \quad (1.28)$$

где  $\sum n_i = n_{\text{в}} + n_1 + n_2 + \dots + n_i$  — сумма молярных долей всех веществ, находящихся в растворе, равна единице.

Запись  $\omega(\text{KCl}) = 0,02$  означает, что молярная доля хлорида калия равна 0,02, или 2 мол. % (содержание хлорида калия равно двум молярным процентам). Термины «мольная доля», «молекулярная дробь» применять не рекомендуется.

**Объемная доля растворенного вещества В** (символ  $\varphi(\text{B})$ , безразмерная величина) равна отношению объема растворенного вещества  $V(\text{B})$  к объему раствора  $V_p$ :

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V_p}. \quad (1.29)$$

Запись  $\varphi(\text{CCl}_4) = 0,15$  означает, что объемная доля тетрахлорида углерода равна 15 об. %.

Если необходимо указать концентрацию вещества В в той или иной фазе, то применяют подстрочные индексы: г — газообразная, к — твердая (кристаллическая), ж — жидкая фаза. Например, символы  $c_{\text{тк}}(B)$  и  $c_{\text{ж}}(B)$  означают соответственно моляльную и молярную концентрации вещества В в твердой и жидкой фазах. При этом состав вещества указывается рядом с символом концентрации в круглых скобках.

Для обозначения начальной и конечной концентрации вещества В применяют подстрочные индексы — соответственно 0 или 1 и 2. Например,  $c_0(B)$  — исходная (начальная) молярная концентрация вещества В;  $c_{\text{т}0}(B)$  — исходная (начальная) моляльная концентрация вещества В. Если одновременно необходимо указать и фазу, то соответствующий символ включают в подстрочный индекс. Например,  $c_{\text{к}0}(\text{RbCl})$  — начальная молярная концентрация хлорида рубидия в твердой фазе.

При обозначении равновесной молярной концентрации в уравнении для расчета концентрационной константы равновесия  $K_c$  применяют символ  $[B]$ . Отметим, что квадратные скобки предназначены только для обозначения равновесной молярной концентрации вещества В (моль/л). Например, для обратимой реакции протолиза слабой кислоты НА:  $\text{НА} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  константа равновесия описывается уравнением

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{\text{НА}}.$$

## 1.5. Степень чистоты вещества

В аналитической химии принципиальное значение имеет степень чистоты реактивов, используемых в анализе.

**Чистота вещества** — качество вещества, характеризующее его химической однородностью (состав примесей).

Компоненты системы вещество (В) — примесь (П) подразделяются по величине массовой доли компонента В условно на три группы: основной компонент (В), примесь (П) и микропримесь (МП).

**Основной компонент** — вещество, содержание которого в равновесной системе вещество (В) — примесь (П) является наибольшим, условно  $\omega(B) = 0,50 \div 1,00$ .

**Примесь (П)** — вещество другого химического или изотопного состава или другой структуры по сравнению с основным компонентом. Содержание примеси намного меньше содержания основного компонента, условно  $\omega(B) \sim 10^{-1} \div 10^{-3}$ .



**Микропримесь** (МП) — примесь, содержание которой составляет  $10^{-3} \div 10^{-6}$ . Эти предельные значения содержания микропримесей имеют ориентировочный характер и зависят от свойств компонентов системы вещество — примесь.

**Степень чистоты вещества** (символ  $s$ , единица — массовая доля) — отношение суммарного содержания нормируемых примесей к их общему числу:

$$s = \frac{\sum \omega(\Pi)}{N(\Pi)}, \quad (1.30)$$

где  $\omega(\Pi)$  — содержание каждой примеси в массовых долях;  $N(\Pi)$  — общее число нормируемых примесей.

Степень чистоты вещества — среднеарифметическое содержание нормируемых примесей. Например, в нитрате свинца найдено 10 примесей:  $\text{Fe}^{3+}$  — 0,001 %;  $\text{Cu}^{2+}$  — 0,0005 %;  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,01 %;  $\text{Na}^{+}$  — 0,001 %;  $\text{Cl}^{-}$  — 0,002 %;  $\text{Ag}^{+}$  — 0,001 %;  $\text{CO}_3^{2-}$  — 0,1 %;  $\text{NH}_4^{+}$  — 0,005 %;  $\text{Mn}^{2+}$  — 0,003 %;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,02 %. Сумма  $\omega(\Pi) = 1,43 \cdot 10^{-1}$  %, степень чистоты —  $1,43 \cdot 10^{-2}$  %. При этом степень чистоты нитрата свинца определяют в основном примеси  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

По степени чистоты вещества делятся на три группы: технические продукты, химические реактивы и особо чистые вещества.

К *техническим продуктам* относятся вещества, в которых содержание примесей от 1 до 10 % и выше.

Группу *химических реактивов* составляют вещества с содержанием примесей от  $10^{-5}$  до 1 %. Химические реактивы подразделяют по степени чистоты на три вида: *чистые вещества* (марка «ч.», содержание основного компонента не ниже 98 %, отдельных примесей — от  $10^{-5}$  до 1 %), *чистые для анализа* (марка «ч.д.а.», содержание основного компонента не ниже 99,9 %, отдельных примесей — от  $10^{-5}$  до 0,1 %), *химически чистые вещества* (марка «х.ч.», содержание основного компонента не ниже 99,99 %, отдельных примесей — от  $10^{-5}$  до 0,01 %).

Для оценки малых количеств веществ величины долей  $s$ ,  $\omega$  и  $\varphi$  умножают на  $10^6$  (миллионная доля, ppm),  $10^9$  (миллиардная доля, ppb) или  $10^{12}$  (триллионная доля, ppt) (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Обозначения и единицы концентраций примеси

Международное обозначение	Русское	Другие обозначения
ppm	млн <sup>-1</sup> ; $1 : 10^6$	мкг/г
ppb	млрд <sup>-1</sup> ; $1 : 10^9$	нг/г
ppt	трлн <sup>-1</sup> ; $1 : 10^{12}$	пг/г
ppquad	квдрл <sup>-1</sup> ; $1 : 10^{15}$	фг/г

При концентрации микропримесей меньше  $10^{-16}$  —  $10^{-15}$  % вещества называются *сверхчистыми*. Возможность получения таких веществ проблематична, так как появление сверхчистого вещества сразу же вызывает возникновение самопроизвольного и необратимо протекающего интенсивного процесса растворения в этом веществе компонентов окружающей среды. В технике вещество считается чистым, если повторная очистка не изменяет его физических свойств. В аналитической химии чистым называется вещество, в котором современными методами не удастся обнаружить примеси. Например, спектрально чистыми называются металлы, в которых примеси не обнаруживаются методом спектрального анализа. Анализ особо чистых веществ (ОСЧ) на содержание примесей практикуется в атомной, полупроводниковой и металлургической промышленности. Система их классификации по содержанию примесей состоит из буквенных обозначений и цифровых индексов. Например, если диоксид кремния имеет марку качества ОСЧ 10-5, то это означает, что он отнесен к категории особо чистых веществ, в нем нормируется присутствие десяти примесей, их суммарная массовая доля составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  % (второй индекс — цифра 5 — является отрицательным логарифмом суммарной массовой доли нормируемых десяти примесей). Если в особо чистом веществе присутствуют как органические, так и неорганические примеси, то марка качества, характеризующая особо чистое состояние вещества, усложняется. Например, некоторое вещество имеет марку качества ОСЧ 15-6, ОП 3-4. Аббревиатура ОП означает «органические примеси», цифровые индексы 3—4 имеют тот же смысл, что и индексы, следующие за аббревиатурой ОСЧ (три примеси, их суммарная массовая доля составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  %).

## 1.6. Метрологические характеристики методов анализа

Конечная цель химического анализа заключается в получении достоверных и надежных результатов, правильно отражающих качественный и количественный состав анализируемой пробы. Выбирая метод, необходимо четко знать цель анализа, оценить достоинства и ограничения доступных методов анализа. Выбор метода и методики анализа при этом определяется не только целью анализа, но также свойствами и особенностями образца. Следует учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т. д. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца, а также свойства определяемого компонента и сопутствующих примесей.

Зная химические свойства компонентов анализируемого объекта и оценив возможные помехи, выбирают как можно более *избиратель-*

ный метод, т. е. метод, которым в данных условиях можно обнаружить или количественно определить целевые компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. Наряду с термином «избирательность» пользуются термином «селективность». Если метод или методика позволяют обнаружить или определить только один компонент, то их называют *специфичными*.

Избирательность метода, методики или отдельной реакции, на которой основано обнаружение или определение компонента, во многом обуславливает успех решения аналитической задачи. Так, высокой избирательностью характеризуются такие методы, как ионометрия, атомно-абсорбционный или ферментативный метод. Многие реакции, на которых основаны методики, также высокоизбирательны, например образование некоторых комплексных соединений с органическими реагентами, ферментативные и электрохимические реакции. Реакции взаимодействия иода с крахмалом или аммонийсодержащих веществ со щелочами, применяемые для обнаружения иона аммония, специфичны.

Методику химического анализа можно сделать более избирательной, изменив условия анализа (рН среды, концентрацию реагентов, растворитель и т. д.); устранив влияние мешающих компонентов переводением их в нереакционноспособную форму (маскирование) или отделением (осаждение, экстракция, хроматография) от основного компонента.

Одной из важнейших характеристик метода анализа является *чувствительность*. Метод чувствителен, если небольшие изменения концентрации анализируемого компонента ( $c$ ) вызывают относительно большие изменения аналитического сигнала ( $y$ ). Количественно чувствительность характеризуется коэффициентом чувствительности:

$$H = \Delta y / \Delta c = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1}. \quad (1.31)$$

Чувствительность метода характеризуется *предельной (минимальной) концентрацией* ( $c_{\min}$ , г/мл) вещества — это минимальная концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено данным методом.

Другая характеристика чувствительности — *предел обнаружения* ( $m$ , мкг): наименьшая масса определяемого вещества, однозначно обнаруживаемого данным методом. Предел обнаружения может быть выражен в процентах (массовая доля) — при этом предел обнаружения показывает минимальную массовую долю определяемого компонента в анализируемом образце (вода, почва, другие объекты), которая может быть установлена данным методом.

Определение загрязняющих веществ требует применения высокочувствительных методов анализа. В табл. 1.3 приведены пределы обнаружения тяжелых металлов различными методами.

Таблица 1.3

**Пределы обнаружения некоторых методов анализа при определении тяжелых металлов**

Определяемые элементы	Объект анализа	Метод анализа	Предел обнаружения, %
Cr, Fe, Mn, Ti, Zn, Pb, Cd, Co, Cu	Почва	Атомно-абсорбционный спектральный с электро-термической атомизацией	$10^{-9}$
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn	Речная вода	Атомно-эмиссионный спектральный с индуктивно связанной плазмой	$10^{-6}$
Ni, Cd, Cr, Hg, Mo, Pb, Zn, Sn, V	Природная вода	Рентгено-флуоресцентный	$10^{-9}$
Ni, Cd, Co, Pb, Zn, Cr и другие металлы	Растительный материал	Атомно-абсорбционный спектральный	$10^{-8}$
Cu, Pb, Hg, Zn, Cd и другие металлы	Продукты питания	Инверсионная вольтамперометрия	$10^{-9}$
Fe, Mn, Zn, Cu, Co	Почва	Молекулярно-абсорбционный спектральный (спектрофотометрия)	$10^{-6}$

Современные приборы оснащены персональными компьютерами, что позволяет быстро проводить серийные анализы различных объектов окружающей среды. Достигаемые пределы обнаружения тяжелых металлов в биологических объектах демонстрируют возможности применяемых методов. От чувствительности метода зависит количество вещества, которое может быть взято на анализ. При этом необходимо учитывать ожидаемое содержание обнаруживаемого (в качественном анализе) или определяемого (в количественном анализе) компонента.

Масса или объем образца, взятого на анализ, могут меняться в широких пределах, что указывается в конкретных методиках. Например, при анализе почвы на содержание тяжелых металлов навеска почвы для анализа колеблется от 1 г (определение валового содержания металлов атомно-абсорбционным методом) до 10 г (определение подвижных форм тяжелых металлов этим же методом). При анализе почвы на содержание тяжелых металлов фотоэлектроколориметрическим методом навеску для анализа увеличивают в 2 раза, так как чувствительность этого метода меньше, чем атомно-абсорбционного.

Универсальность методов и методик — это возможность обнаружения или определения многих компонентов. Особое значение имеет обнаружение или определение многих компонентов одновременно в одной пробе, т. е. проведение анализа многокомпонентных систем. Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу. Многие универсальные методы анализа отличаются

высокой избирательностью определения отдельных компонентов, например такие методы, как хроматография, некоторые виды вольтамперометрии, атомно-эмиссионная спектроскопия. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии с применением индуктивно связанной плазмы и квантометров определяют в одной пробе (без разделения) 25—30 различных элементов.

**Точность анализа.** Это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Высокая точность предполагает правильность результатов, незначительный разброс данных анализа. Точность часто характеризуют относительной погрешностью определения в процентах.

Требования к точности обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Не обязательно всегда стремиться к высокой точности. Например, при агрохимических анализах в полевых условиях определение компонентов можно проводить с погрешностью 10—15 %. Для более точного определения как основного компонента, так и примесей погрешность не должна превышать 0,1—1 %. При анализе полупроводников погрешность определения основных компонентов должна быть ниже 0,1 % и даже 0,01 %, так как физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно точны гравиметрические и титриметрические методы, погрешность которых обычно составляет соответственно 0,05—0,2 и 0,1—0,5 %. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0,001—0,01 %. Как правило, требования к точности химического анализа диктуют технологи, геологи, медики, физики. Но химик-аналитик всегда должен иметь собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданно высокая точность определения приводит к увеличению продолжительности и стоимости анализа. Так, при повышении точности определения компонентов с 2 до 0,2 % время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований к точности часто приводит к необходимости применения сложной и дорогостоящей аппаратуры. Таким образом, необходимо точно выбрать метод анализа, особенно при проведении массовых (серийных) анализов.

**Экспрессность метода.** Требование к экспрессности (быстроте) проведения анализа часто выдвигается как одно из основных при выборе метода и методики. Необходимость выбора экспрессного метода иногда диктуется задачей анализа. Например, при конвертерном способе производства стали, продолжающемся 15—30 мин, неоднократно определяют содержание элементов, т. е. каждый анализ должен занимать лишь несколько минут. При проведении хирургических операций иногда возникает потребность в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевины, глюкозы, лекарственного препарата и т. п.).

Известны методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро. Например, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров возможно определение 15—20 элементов за несколько секунд; в методе ионометрии применяются ионоселективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5—1 мин. Отметим, что в большинстве методик измерение сигнала, связанного с содержанием компонента, как правило, достаточно быстрая стадия. Основное время при проведении анализа затрачивается на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях для уменьшения времени выполнения анализа следует выбирать наиболее избирательные и не требующие специальной пробоподготовки методики.

**Стоимость анализа.** При выборе метода (методики) анализа нередко важное значение, особенно при проведении серийных и массовых анализов, имеет стоимость анализа, включающая стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы. Наиболее экономичны титриметрические, гравиметрические, потенциометрические методы. Дорогостоящая аппаратура используется в вольтамперометрическом, спектрофотометрическом, люминесцентном, атомно-абсорбционном методах. Наиболее высока стоимость оборудования в нейтронно-активационном методе, масс-спектрометрии, радиоспектроскопии, в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Оценивая затраты на анализ, учитывают также стоимость и доступность реактивов; время, затрачиваемое на обнаружение или определение одного компонента; массу анализируемой пробы, особенно, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых металлов, золота и т. п.). При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее экономичные метод и методику проведения анализа.

**Автоматизация анализа.** При проведении массовых анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа: это облегчает труд аналитика, заменяет многие ручные, трудоемкие операции автоматическими; снижает погрешности отдельных операций; увеличивает скорость проведения анализа; снижает его стоимость; кроме того, становится возможным анализ на расстоянии (вне лаборатории).

В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено автоматизированным процессом производства и возрастающими требованиями к контролю качества продукции.

**Другие требования к методам анализа.** Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и методики, задачи анализа могут предъявлять к методу и другие специфические требования. Например, проведение анализа без разрушения образца (недеструктивный анализ) необходимо при исследовании произведений искусства и археологических объектов, судебной экспер-

тизе. Для решения таких задач анализ проводят рентгенофлуоресцентным или ядерно-физическими методами.

При анализе вкраплений, микрофаз металлических слитков, геологических и археологических образцов, послойном анализе пленок, выявлении состава пятен, штрихов в рукописях, в объектах судебной экспертизы требуется проводить *локальный анализ*. При этом вводят новую характеристику — *пространственное разрешение*, т. е. способность различать близко расположенные участки образца. Пространственное разрешение определяется диаметром и глубиной области, разрушаемой при анализе. Наиболее высокое пространственное разрешение, достигаемое современными методами локального анализа, 1 мкм по поверхности и до 1 нм по глубине. Локальный анализ выполняют рентгеноспектральными методами (электронно-зондовый микроанализатор), атомно-эмиссионными спектральными методами с лазерным возбуждением, масс-спектрометрическими.

Одна из важнейших задач современной аналитической химии — проведение анализа на расстоянии (*дистанционный анализ*). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, при анализе радиоактивных и других вредных для здоровья человека веществ. Проблему анализа на расстоянии часто решают с применением ядерно-физических, масс-спектрометрических и других методов.

Таким образом, большое число факторов, которые необходимо оценивать и учитывать при выборе метода анализа и оптимальной методики обнаружения или определения содержания компонентов, делает этот этап анализа достаточно сложным. Решение задач упрощается с применением компьютерного моделирования.

## 1.7. Аналитический сигнал и его измерение

После отбора и подготовки пробы следует стадия анализа (обнаружение компонента и определение его содержания). С этой целью измеряют *аналитический сигнал* ( $y$ ). В качественном анализе для обнаружения компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала (появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д.). Аналитический сигнал должен быть надежно зафиксирован. В количественном анализе измеряют величину аналитического сигнала (масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т. д.). Затем рассчитывают содержание компонента на основании функциональной зависимости: аналитический сигнал ( $y$ ) — содержание ( $c$ ):  $y = f(c)$ . Эта зависимость устанавливается расчетным или экспериментальным путем и может быть представлена в виде уравнения, таблицы или графика. Содержание определяемого компонента при этом может быть выражено в единицах массы (г, кг), количества вещества (моль) или через соответствующие концентрации.



При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала* (функция содержания определяемого компонента) и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями других веществ, мешающих определению основного компонента, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Хотя эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но добавляют к нему собственный аналитический сигнал. Задача состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным при этом является аналитический сигнал, равный разности измеренного сигнала анализируемой пробы и аналитического сигнала фона. По зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого компонента находят его концентрацию в исследуемом растворе. Обычно при этом применяют методы градуировочного графика, стандартов или добавок. Другие методы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией трех указанных выше.

Наиболее распространен метод *градуировочного графика*. Обычно применяют прямоугольную систему координат: по оси абсцисс откладывают независимую переменную (концентрацию  $c$ ), по оси ординат — функцию  $y_x$  (аналитический сигнал). Строят график по данным анализа образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента (серия стандартных растворов с концентрациями  $c_1, c_2, c_3, c_4$ ). Затем, измерив величину аналитического сигнала в пробе  $y_x$ , находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику  $c_x$  (рис. 1.1).

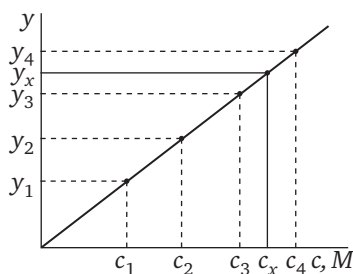


Рис. 1.1. Метод градуировочного графика

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе:

$$y_{\text{эт}} = Sc_{\text{эт}} \text{ и } y_x = Sc_x,$$

где  $S$  — коэффициент пропорциональности.

Если определенное в идентичных условиях значение  $S$  заранее известно, то проводят расчет по уравнению:  $c_x = y_x / S$ . Обычно принимают соотношение

$$c_x = \frac{c_{\text{эт}} \cdot y_x}{y_{\text{эт}}}. \quad (1.32)$$

При определении малых количеств компонента следует учитывать влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала. Для этого применяют *метод добавок*. Отбирают  $n$  порций (проб) анализируемого раствора (1, 2, 3, ...,  $n$ ). В пробы (2, 3, ...) вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента и измеряют аналитический сигнал. По данным измерений строят график в координатах: аналитический сигнал — содержание определяемого компонента; за условный нуль принимают содержание определяемого компонента в пробе 1 без добавки. Экстраполяция (продолжение) полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию ( $c_x$ ) определяемого компонента (рис. 1.2).

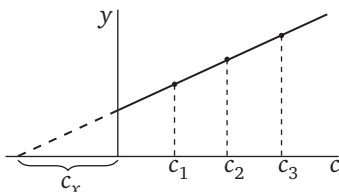


Рис. 1.2. Градуировочный график для определения содержания компонента методом добавок

Методы стандартов и добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функции «аналитический сигнал — содержание компонента». При нелинейной зависимости требуется большое число экспериментальных данных и результат определения содержания компонента, как правило, менее точен.

Методы анализа с использованием образцов сравнения — это так называемые *относительные* методы анализа. Абсолютных (безэталонных) методов в аналитической химии немного, например гравиметрия, прямая кулонометрия, некоторые варианты радиохимических методов.

Образцы сравнения для относительных методов анализа готовятся из химически чистых, устойчивых во внешней среде веществ известного состава (стандартные вещества). Образцы сравнения готовят в специальных лабораториях, где содержание компонента устанавливают разными методами, на различных приборах, многими аналитиками. Наиболее надежные результаты получают, когда образцами сравнения являются *стандартные образцы* (СО), состав и свойства которых

достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

При проведении анализа обычно не ограничиваются единичным определением. Данные повторных измерений обрабатывают статистически. Необходимость повторности обусловлена тем, что изучаемый показатель неодинаков для различных исследуемых объектов, например растений, даже для тех, которые выращиваются в одинаковых условиях. Таким образом, большинство изучаемых количественных показателей являются переменными. Изменение этих переменных величин называется *вариацией (дисперсией)*. Вариация является случайной величиной. Следовательно, по одному показателю нельзя сделать вывод о том, какое значение изучаемого признака свойственно данным растениям. Поэтому ставят опыты не с одним, а с несколькими растениями, т. е. производят выборку растений (*выборочная совокупность*). Естественно, чем больше выборка, тем точнее полученные результаты. Наиболее точный результат возможен, когда в качестве выборки используется вся совокупность растений. Такая совокупность называется *генеральной*. Случайные величины (варианты) в соответствии с законом нормального распределения Гаусса колеблются около среднего значения.

## 1.8. Точность аналитических определений

Вычисления должны проводиться с точностью, соответствующей точности выполнения анализа: в конечном результате указывается такое количество значащих цифр, при котором только последняя является недостоверной.

### Пример

Точность взвешивания на аналитических весах 0,0002 г, поэтому вычисления массы в гравиметрии должны проводиться с точностью до 0,0002 г:

- масса бюкса до высушивания 12,3237 г;
- масса бюкса после первого высушивания 12,3165 г;
- масса бюкса после второго высушивания 12,3166 г.

Разность результатов последних двух взвешиваний 0,0001 г. Следовательно, масса бюкса 12,3166 г, недостоверным является четвертый десятичный знак.

**Значащими цифрами** называют все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа, например число 0,0035 г содержит две значащие цифры; к значащим цифрам следует также отнести нули, находящиеся в середине числа, например все нули в числе 10,0305.

От значащих цифр следует отличать *десятичные знаки*. Так, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака, но две значащие цифры;

в числе 10,0305 имеются также четыре десятичных знака при шести значащих цифрах.

Точность результата вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление. Наименее точным числом является то, которое имеет наименьшее число десятичных знаков. Например, даны значения масс  $x_i$ : 5,2752; 0,075; 3,7; 2,12 г. Наименее точное число 3,7 г, так как недостоверными являются десятые доли грамма. Для суммы указанных чисел недостоверны также десятые доли грамма, поэтому не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, их нужно округлить, оставив одну запасную цифру. В данном примере округляют до сотых долей грамма, т. е. до двух десятичных знаков.

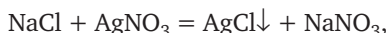
Примеры округления;  $5,2752 \rightarrow 5,28$  г;  $0,075 \rightarrow 0,08$  г;  $3,7 \rightarrow 3,7$  г;  $2,12 \rightarrow 2,12$  г.  $\sum x_i = 11,17$  г; окончательно  $\sum x_i = 11,2$  г.

При умножении и делении наименее точным числом является то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число значащих цифр следует оставлять и в результате вычислений.

#### Пример

При анализе 0,0536 г NaCl получили осадок AgCl массой 0,1290 г. Найти массовую долю хлора в хлориде натрия.

Составляют уравнение реакции



1 моль AgCl содержит 1 моль ионов  $\text{Cl}^-$ :  $M(\text{AgCl}) = 143,3$  г/моль;

$M(\text{Cl}^-) = 35,45$  г/моль. Эти данные записывают в виде пропорции:

в 143,3 г AgCl содержится 35,45 г  $\text{Cl}^-$ ,

в 0,1290 г AgCl —  $x$  г  $\text{Cl}^-$ .

Вычисляют массу хлорид-ионов:  $x = (0,1290 \cdot 35,45) : 143,3 = 0,03191$  г.

Массовую долю хлорид-ионов в хлориде натрия рассчитывают по уравнению

$$\omega(\text{Cl}^-) = m(\text{Cl}^-) / m(\text{NaCl}) \cdot 100 \%;$$

$$\omega(\text{Cl}^-) = (0,03191 : 0,0536) \cdot 100 \% = 59,5336 \%.$$

Наименее точное число — масса NaCl (0,0536 г), так как содержит три значащие цифры. Следовательно, в результате анализа должно быть три значащие цифры. Округляют результат  $\omega(\text{Cl}^-)$  до трех значащих цифр и получают:  $\omega(\text{Cl}^-) = 59,5 \%$ .

Содержание той или иной составной части анализируемого вещества определяют не одним измерением, а в результате ряда операций и измерений. Между тем их выполнение неизбежно связано с погрешностями (ошибки). Так, возможны погрешности при отборе и обработке средней пробы, взятии навески, осаждении, фильтровании, промывании и взвешивании осадка. Естественно, что все они отразятся на результате анализа. Как бы тщательно ни выполнялось определение, результат его всегда содержит некоторую погрешность, т. е.

несколько отличается от действительного содержания определяемого компонента. Погрешности анализа подразделяют на систематические (постоянные) и случайные.

**Систематические погрешности** обусловлены постоянными причинами, связанными с применяемым методом анализа. Поэтому их можно предусмотреть и избежать либо устранить введением в результаты измерений необходимых поправок. Рассмотрим важнейшие виды систематических погрешностей.

1. Погрешности, обусловленные недостатками выбранного метода анализа (например, наличием побочных реакций, частичным растворением осадка, разложением его при прокаливании и т. п.), называют *методическими*. Они всегда снижают точность определения, устранить их трудно.

2. Погрешности, зависящие от квалификации работающего и от тщательности выполнения отдельных аналитических операций, относятся к *оперативным*. Они возникают, например, из-за недостаточного или чрезмерного промывания осадка, прокаливании его при слишком высокой температуре, взвешивания горячего предмета и т. п. При аккуратной работе эти погрешности сводятся к минимуму и их можно не учитывать. Однако при отсутствии опыта работы аналитика они могут быть настолько велики, что результат анализа окажется неправильным.

3. Субъективные особенности работающего обуславливают *индивидуальные погрешности*.

4. Погрешности, связанные с особенностями применяемых приборов и реактивов, вызываются, например, недостаточной точностью весов, наличием примесей в реактивах и др.

**Случайные погрешности** измерений неизбежны и вызваны случайными причинами, например резким повышением температуры в сушильном шкафу или в муфельной печи, попаданием в раствор или тигель посторонних веществ. Заранее предвидеть и учесть такие погрешности невозможно.

Чтобы исключить влияние случайных погрешностей на результат анализа, выполняют несколько параллельных (повторных) определений (обычно два-три). Если при этом получаются близкие результаты, то берут среднее арифметическое. С увеличением числа повторных определений точность среднего арифметического повышается и таким образом уменьшается отклонение от действительного значения измеряемой величины. Отклонения результатов отдельных определений от среднего арифметического (погрешность) характеризует *воспроизводимость метода*. Однако хорошую воспроизводимость определений (т. е. получение близких результатов) еще нельзя считать доказательством точности метода. Весьма неточный метод может обеспечивать хорошую воспроизводимость определений. Это указывает только на отсутствие случайных погрешностей, но не учитывает методические погрешности, повторяющиеся при параллельных определениях.

По способу вычисления погрешности подразделяют на абсолютные и относительные.

**Абсолютная погрешность** (отклонение от среднеарифметического)  $d_i$  равна разности единичного измерения  $x_i$  и среднего значения  $\bar{x}$  или истинного  $x_{\text{ист}}$ :

$$d_i = x_i - x_{\text{ист}}, \text{ или } d_i = x_i - \bar{x}. \quad (1.33)$$

Заметим, что измеряемой величиной может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал. В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, различают положительные и отрицательные погрешности.

Если выполнено  $n$  определений и получены величины  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , то среднее арифметическое равно:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}. \quad (1.34)$$

Поскольку всякая погрешность (как положительная, так и отрицательная) характеризует отклонение от среднего арифметического, при вычислении воспроизводимости знаки отклонений не учитывают. Поэтому среднее отклонение  $d_{\text{ср}}$  находят как сумму отклонений без знаков, деленную на число определений  $n$ :

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n}, \quad (1.35)$$

где  $x_i$  — результаты отдельных определений;  $\bar{x}$  — среднее арифметическое.

Как правило, для характеристики воспроизводимости результатов анализа достаточно такого расчета. Чем меньше значение средней абсолютной погрешности измерения  $d_{\text{ср}}$ , тем точнее выполнено определение и тем меньше результат его искажен случайными погрешностями.

**Относительная погрешность** ( $\Delta$ ) — отношение среднего отклонения к истинному значению (или среднему арифметическому). Она может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:

$$\Delta = \frac{d_{\text{ср}}}{x_{\text{ист}}} \text{ или } \Delta, \% = \frac{d_{\text{ср}}}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (1.36)$$

Относительной погрешностью пользуются чаще, чем абсолютной, так как она объективнее характеризует точность определения.

#### Пример

При повторных анализах получены следующие значения содержания определяемого элемента ( $x_i, \%$ ): 35,28; 35,42; 35,17; 35,53; 35,36; 35,34. Найдите относительную погрешность.

Решение.

1. Вычисляем среднее значение  $\bar{x}$ :  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ ;

$n = 6$ ;

$\bar{x} = 35,35 \%$ .

2. Отклонения ( $d_i$ ) измерений:

$d_1 = 35,3 - 35,35 = -0,05$ ;

$d_2 = 35,4 - 35,35 = 0,05$ ;

$d_3 = 35,2 - 35,35 = -0,15$ ;

$d_4 = 35,5 - 35,35 = 0,15$ ;

$d_5 = 35,4 - 35,35 = 0,05$ ;

$d_6 = 35,3 - 35,35 = 0,05$ .

3. Среднее отклонение ( $d_{cp}$ ):

$$d_{cp} = \pm(0,05 + 0,05 + 0,15 + 0,15 + 0,05 + 0,05) : 6 = \pm 0,083.$$

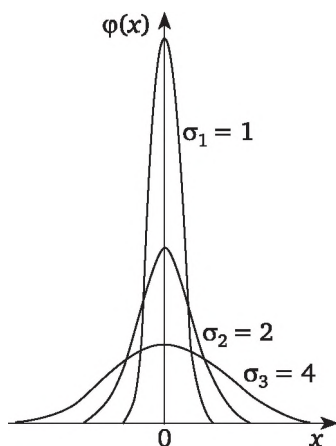
В расчетах  $d_{cp}$  величины отклонений указываются без учета действительного знака.

Результат анализа выражается числом 35,35 %.

4. Относительная погрешность анализа  $\Delta$ :

$$\Delta = (0,083 : 35,35) \cdot 100 \% = 0,23 \%.$$

Если систематические погрешности отсутствуют и число измерений очень велико (т. е. стремится к бесконечности), наблюдается нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных погрешностей (рис. 1.3).



**Рис. 1.3. Нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных погрешностей:**

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  — отклонения

По оси абсцисс откладывают значения определяемой величины ( $x$ ), по оси ординат — вероятности ( $\varphi$ ) получения их при анализе. Из рис. 1.3 следует, что:



- 1) наиболее вероятным значением определяемой величины надо считать среднее арифметическое  $\bar{x}$  из  $n$  определений  $x_i$ ;
- 2) одинаково вероятны отклонения от среднего арифметического как со знаком «плюс», так и «минус»;
- 3) более вероятны малые отклонения от среднего арифметического, чем большие.

Теоретически считается, что при большом числе определений с вероятностью (или надежностью)  $\alpha = 0,95$  случайная погрешность определений не выходит за пределы  $\pm 5\%$  (см. рис. 1.3).

Рассеяние случайной величины относительно среднего значения принято характеризовать дисперсией:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}. \quad (1.37)$$

Корень квадратный из дисперсии называется *средним квадратичным отклонением*:

$$s_i = \sqrt{s^2}. \quad (1.38)$$

Однако в теории вероятностей принято более строгое уравнение для вычисления погрешности через среднее квадратичное отклонение среднего арифметического  $s_{\bar{x}}$  (*стандартное отклонение*):

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (1.39)$$

где  $(n - 1)$  — число степеней свободы ( $f$ ).

Объединяя уравнения (1.37)—(1.39), получаем

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_i}{\sqrt{n}}. \quad (1.40)$$

Число степеней свободы  $f$  — число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Отклонение, превышающее  $\pm 3s_{\bar{x}}$ , указывает на грубую погрешность (промах)  $d_{гр}$ :  $d_{гр} > \pm 3s_{\bar{x}}$ .

Для характеристики рассеяния результатов выборочной совокупности применяют также *относительное стандартное отклонение*  $s_r$ :

$$s_r = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} \text{ или в процентах } s_r = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (1.41)$$

Отметим, что все три параметра (дисперсия  $s^2$ , стандартное отклонение  $s_{\bar{x}}$  и относительное стандартное отклонение  $s_r$ ) характеризуют воспроизводимость результатов анализа.

Чаще других характеристик воспроизводимости применяют относительное стандартное отклонение  $s_r$ , выраженное в долях определяемой величины. Обычно при обработке данных анализа устанавливают также интервал, в котором при заданной вероятности (и при отсутствии систематических погрешностей) находится истинное значение.

Закон нормального распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности ( $n < 20$ ). Для обработки таких данных применяют *распределение Стьюдента* ( $t$ -распределение), которое связывает три основные характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую вероятность и объем выборочной совокупности.

**Доверительный интервал** — интервал, в котором с заданной вероятностью  $p$  находится действительное значение определяемой величины:

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x},$$

где  $\Delta\bar{x}$  — полуширина доверительного интервала.

Доверительный интервал характеризует точность прямого измерения.

**Доверительная вероятность (надежность)  $p$**  (или  $\alpha$ ) — вероятность нахождения действительного значения определяемой величины в пределах доверительного интервала. Изменяется от 0 до 1, или от 0 до 100 %. В агрохимическом анализе доверительную вероятность чаще всего принимают равной 0,95 (95 %) и обозначают  $p_{0,95}$ .

**Полуширину доверительного интервала  $\Delta\bar{x}$**  (точность анализа  $\epsilon_\alpha$ ) находят по формуле

$$\Delta\bar{x} = t_\alpha \cdot s_{\bar{x}}, \quad (1.42)$$

где  $t_\alpha$  — коэффициент нормированных отклонений (коэффициент, или критерий Стьюдента).

Критерий Стьюдента зависит от доверительной вероятности ( $p$ ) и числа проведенных измерений ( $n$ ) (или от числа степеней свободы  $f = (n - 1)$ ). Числовые значения  $t_\alpha$  рассчитаны для различных возможных величин  $p$  и приведены в справочниках (приложение А, 1А). Чем больше  $n$ , тем меньше коэффициент Стьюдента. Вероятность  $p$  попадания внутрь доверительного интервала обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от решаемых задач она может составлять 0,80; 0,90; 0,99; 0,999. Доверительный интервал характеризует воспроизводимость и в определенной степени правильность результатов анализа.

Величину полуширины доверительного интервала применяют для расчета вероятной относительной погрешности анализа  $\bar{\epsilon}$ , %:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100 \%. \quad (1.43)$$

### Пример

При повторных взвешиваниях стеклянного фильтра были получены следующие результаты ( $x_i$ , г): 10,2375; 10,2374; 10,2378; 10,2375. Рассчитайте относительную погрешность взвешивания с надежностью 0,95 ( $p$ ).

Решение. 1. Находим среднюю массу фильтра:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 40,9502 : 4 = 10,2376 \text{ г.}$$

2. Вычисляем отклонения:

$$d_1 = 10,2375 - 10,2376 = -0,0001; d_2 = -0,0002; d_3 = -0,0002; d_4 = -0,0001.$$

3. Рассчитываем дисперсию:

$$s^2 = \frac{\sum (d_i)^2}{n-1} = \left[ (1 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2 + (1 \cdot 10^{-4})^2 \right] : 3 = \\ = (10 \cdot 10^{-4})^2 : 3 = 3,3 \cdot 10^{-8}.$$

4. Вычисляем среднее квадратичное отклонение:

$$s_i = \sqrt{s^2} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-8}} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

5. Вычисляем стандартное отклонение:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_i}{\sqrt{n}} = (1,8 \cdot 10^{-4}) : 2 = 0,9 \cdot 10^{-4}.$$

6. При  $p = 0,95$  и  $n = 4$  ( $f = 3$ ) коэффициент Стьюдента  $t_{\alpha} = 3,18$ . Находим доверительный интервал:

$$\Delta \bar{x} = t_{\alpha} \cdot s_{\bar{x}} = 3,18 \cdot 0,9 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Истинное значение массы фильтра:  $10,2376 \pm 0,0003$  г с вероятностью 95 %.

7. Относительная погрешность взвешивания:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100 \% = [(3 \cdot 10^{-4}) : 10,2376] \cdot 100 \% = 0,003 \%.$$

Прежде чем обрабатывать данные с применением методов математической статистики, необходимо выявить промахи и исключить их из числа результатов выборочной совокупности. Заметим, что единственный, вполне надежный метод выявления промаха — детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить операции, при которых были нарушены стандартные условия измерения. Тем не менее, существует несколько статистических способов оценки промаха. Один из наиболее простых — метод с применением *Q-критерия*. Суть этого метода заключается в следующем: варианты  $x_i$  располагают в порядке возрастания их числового значения от  $x_1$  до  $x_n$ , где  $n$  — объем выборки (упорядоченная выборка); затем для крайних вариантов (мини-

мального  $x_1$  и максимального  $x_n$ ) вычисляют величину  $Q$  по уравнениям:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R}; \quad Q_2 = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}, \quad (1.44)$$

где  $x_2$  и  $x_{n-1}$  — значения вариант, ближайших по величине к крайним вариантам;  $R$  — размах варьирования, т. е. разность между максимальным и минимальным значениями выборки:

$$R = x_n - x_1. \quad (1.45)$$

Рассчитанные значения  $Q_1$  и  $Q_2$  сравнивают с табличными (приложение А, 2А) при заданных  $n$  и доверительной вероятности  $p$ . Если рассчитанные значения  $Q_1$  или  $Q_n$  (или оба) оказываются больше табличных, то варианты  $x_1$  (или  $x_n$ ) считаются грубыми промахами и исключаются из выборки.

Отметим, что  $Q$ -критерий неприменим к малым выборкам ( $n < 5$ ). Требуется набрать большее число данных или применить другие статистические методы выявления промаха. После исключения промаха данные выборочной совокупности можно обработать с применением методов математической статистики.

Для расчета  $Q$ -теста доверительную вероятность чаще всего принимают равной 0,90 (90 %).

### Пример

При проведении 5 определений компонента в анализируемом образце получены следующие данные ( %): 3,01; 3,03; 3,04; 3,05 и 3,11. Установите наличие грубых погрешностей.

*Решение.* 1. Минимальное значение 3,01 ( $x_1$ , максимальное 3,11 ( $x_n$ ). Находим  $R$ :  $R = 3,11 - 3,01 = 0,10$ .

2. Рассчитываем  $Q$ -критерий:

$$Q_1 = (3,03 - 3,01) : 0,10 = 0,20;$$

$$Q_2 = (3,11 - 3,05) : 0,10 = 0,60.$$

Из приложения А, 2А находим  $Q_{\text{таб}} = 0,64$ ,  $n = 5$  и  $p = 0,90$ .

Поскольку рассчитанный  $Q$ -критерий меньше табличного, то значения вариант 3,01 и 3,11 не являются грубой ошибкой и должны учитываться.

При выполнении анализов важно не только выявить и оценить погрешности, но и (в большей мере) найти способы их уменьшения и устранения. Так, в титриметрии отбирают стандартный и анализируемый растворы одними и теми же пипетками, в гравиметрии взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т. д. Одним из приемов уменьшения погрешностей является проведение холостого опыта.

## 1.9. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний

Параметры распределения случайных величин можно определить через характеристики чувствительности метода или методики — через предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний.

**Предел обнаружения**  $c_{\min, p}$  — минимальное содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Понятие предела обнаружения относится к качественному анализу и оценивает минимальное количество компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой вероятностью ( $p = 0,95$  или  $p = 0,99$ ). Предел обнаружения можно задать и минимальным аналитическим сигналом  $y_{\min}$ , который надежно отличим от контрольного сигнала. Минимальный аналитический сигнал должен быть выбран так, чтобы не допустить ошибки «переоткрытия» или «недооткрытия» компонента.

Статистическими методами доказано, что количественно предел обнаружения можно вычислить из уравнения

$$c_{\min, p} = \frac{3s_{\text{фон}}}{H}, \quad (1.46)$$

где  $s_{\text{фон}}$  — стандартное отклонение аналитического сигнала фона;  $H$  — коэффициент чувствительности.

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но уравнение (1.46) применяют чаще всего.

Отметим, что минимально обнаруживаемый аналитический сигнал, следовательно, и предел обнаружения определяются не средним уровнем фоновых сигналов, а размахом колебаний этого сигнала относительно среднего значения ( $s_{\text{фон}}$ ). Это значение желательно определять из достаточно большого числа параллельных измерений ( $n \geq 20$ ).

В количественном анализе обычно приводят *диапазон определяемых содержаний* — область значений определяемых содержаний, предусмотренную данной методикой и ограниченную нижней и верхней границами определяемых содержаний. *Верхняя граница* ( $m_v, c_v$ ) — максимальное количество (концентрация) компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, установленным интервалом либо возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Например, интенсивность почернения фотопластинки или скорость процесса могут быть настолько велики, что их трудно измерить с требуемой точностью.

Химика-аналитика обычно больше интересует *нижняя граница* определяемых содержаний ( $m_n, c_n$ ) — наименьшее содержание компонента, определяемое по данной методике. За нижнюю границу определяемых содержаний принимают то минимальное количество (концентрацию), которое можно определить при стандартном отклонении  $s_r \leq 0,33$ .

## 1.10. Значение метрологии в аналитической химии

Метрологические основы аналитической химии имеют важное значение при проведении различных агрохимических и биохимических исследований, агроэкологического мониторинга. В настоящее время не пользуются такими понятиями, как атомный и молекулярный вес, грамм-эквивалент, мг-эквивалент, весовые проценты, молярность, нормальность и др. Широкое применение при изучении химических превращений и особенно в расчетах находит единица количества вещества — моль. Однако в учебниках по агрохимии, почвоведению, экологии часто встречаются устаревшие наименования физических величин, терминов и символов, отличающихся от рекомендаций ИЮПАК и требований СИ. Это вызывает затруднения у студентов при освоении специальных дисциплин. Изучение основ метрологии в аналитической химии создает научную базу для понимания и усвоения агрохимии, почвоведения, методов агрохимических исследований, экологической химии, прикладной экологии, биохимии, зоотехнических и ветеринарных дисциплин.

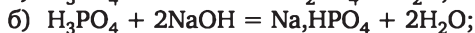
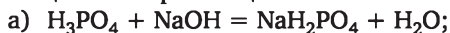
Обработка результатов анализа — заключительный этап любого вида аналитической работы. Умение правильно рассчитать погрешность измерений, оценить точность анализа необходимо при сертификации различных видов продукции, анализе биологических объектов, контроле загрязненности окружающей среды. Важное значение в приобретении навыков творческого мышления имеет решение задач как лабораторно-практического, так и теоретического направления.

### Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные понятия и термины аналитической химии и дайте им определения.

2. Какова классификация методов анализа по происхождению аналитического сигнала? Приведите примеры.

3. Вычислите молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях нейтрализации:



4. Рассчитайте молярную массу эквивалентов дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в реакции его восстановления нитритом калия:



5. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов насыщенного раствора гидроксида кальция, содержащего в 1 л 0,1735 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

6. Из 200 г 10 %-ного раствора серной кислоты удалили выпариванием 50 г воды. Чему равна массовая доля серной кислоты в оставшемся растворе?

7. Дайте определение понятий: основной компонент, примесь, микропримесь, степень чистоты. Как подразделяют химические реактивы по степени их чистоты? Какова концентрация примесей в международной системе обозначений: а) ppm; б) ppb; в) ppt; г) ppquad?

8. Перечислите основные метрологические характеристики методов анализа и дайте им краткое определение.

9. Что такое аналитический сигнал фона? Как его учитывают при проведении анализа?

10. Какие способы применяют для определения содержания компонента в анализируемом растворе? Каковы преимущества и ограничения каждого из них?

11. При определении  $\text{Fe}^{3+}$  в параллельных пробах гравиметрическим методом получены следующие результаты ( $x_i$ , мг): 16,85; 16,94; 17,56; 17,23; 17,27; 17,85. Найдите относительное и стандартное отклонения, доверительный интервал и относительную погрешность определения с доверительной вероятностью 0,95.

12. При измерении pH почвенной вытяжки получены результаты ( $x_i$ ): 6,35; 6,52; 6,82; 6,80; 6,92. Есть ли грубые отклонения? Найдите среднее квадратичное отклонение измерений и полуширину доверительного интервала.



## Глава 2

# АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

В аналитической лаборатории применяются различная химическая посуда и изделия, изготовленные в соответствии со стандартами из стекла, фарфора, пластмасс и металла. Для выполнения различных аналитических операций требуется определенный вид посуды, оборудования. Успешное проведение анализа во многом зависит от умения студента:

- подобрать и подготовить к анализу посуду и оборудование;
- грамотно выполнить операции осаждения, центрифугирования, фильтрования, озоления, взвешивания;
- собрать прибор для фильтрования, титрования, перегонки.

### 2.1. Посуда и оборудование для качественного анализа

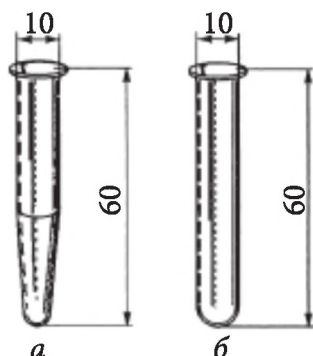
В качественном полумикроанализе (объем анализируемого раствора 0,1—10 мл) применяют в основном следующую посуду и оборудование: пробирки, капиллярные пипетки, склянки для реактивов, стеклянные палочки, колбы, стаканы, чашки, тигли, капельные пластинки, часовые и предметные стекла, ступки, фарфоровые треугольники, пинцеты, тигельные щипцы, сетки, водяные бани, горелки, электрические плитки, промывалки центрифуги, платиновую посуду, ручную лупу, микроскоп.

**Пробирки** используются в большинстве аналитических операций (они часто заменяют химические стаканы и колбы). Применяют пробирки двух видов: конусообразные — преимущественно для центрифугирования (рис. 2.1, а) и цилиндрические вместимостью 5—10 мл (рис. 2.1, б).

В практике полумикроанализа центрифужные пробирки не всегда удобны: в них трудно растворять и промывать уплотненный на дне осадок, полученный после центрифугирования, но в таких пробирках легко обнаружить осадок и установить его характер (цвет, кристалличность и др.). Диаметр пробирок должен соответствовать диаметру гильз центрифуги; их высота должна быть больше длины гильзы всего



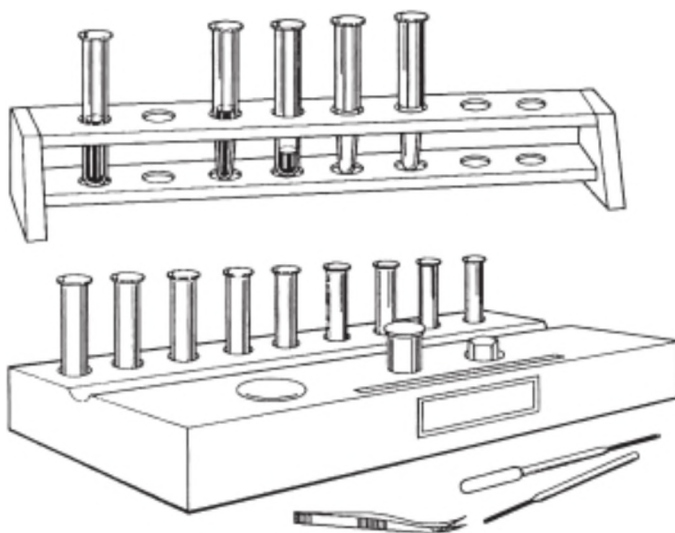
на 5—10 мм. Центрифужные пробирки могут служить не только для центрифугирования, но и для проведения обычных химических реакций. Цилиндрические пробирки (см. рис. 2.1, б) имеют высоту 50—80 мм, диаметр 8—10 мм; их применяют для выполнения отдельных качественных реакций.



**Рис. 2.1. Пробирки:**

а — центрифужная; б — цилиндрическая

Для очистки пробирок служат специальные ершики. Чистые пробирки хранят в штативе — деревянном или пластмассовом (рис. 2.2).



**Рис. 2.2. Штатив и подставка с пробирками**

**Капиллярная пипетка** — стеклянная трубка небольшого диаметра (6—7 мм), нижний конец которой оттянут в капилляр. На верхнем конце трубки имеется резиновый колпачок или резиновая трубка, плотно закрытая с одного конца стеклянным шариком или отрезком оплавленной стеклянной палочки. Длина пипетки 80—90 мм, вместимостью приблизительно 1 мл. Такая пипетка содержит

от 20 до 30 капель, объем каждой от 0,03 до 0,05 мл. Объем реактива находят по числу капель.

После каждой операции пипетку промывают 2—3 раза дистиллированной водой. Иногда при этом снимают резиновую трубку и пропускают через пипетку струю дистиллированной воды; одновременно должны промываться и наружные стенки пипетки. Вымытую пипетку нельзя помещать на рабочий стол, ее следует опустить в стакан с дистиллированной водой (рис. 2.3).

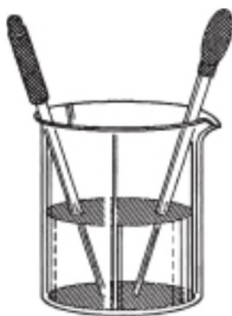


Рис. 2.3. Хранение чистых пипеток

Реактивные склянки служат для хранения реактивов; применяют склянки емкостью 20—30 мл с пришлифованными колпачками, через которые проходят небольшие пипетки; можно пользоваться также обыкновенными склянками емкостью 20—30 мл, закрывающимися пипетками (рис. 2.4). Резиновая трубка пипетки подбирается такого диаметра, чтобы она служила одновременно пробкой для склянки.

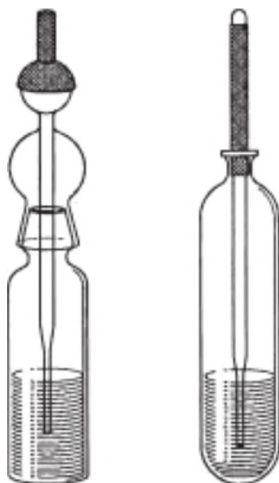


Рис. 2.4. Реактивные склянки

Все реактивные склянки должны быть снабжены этикетками с формулами или названиями содержащихся в них реактивов.

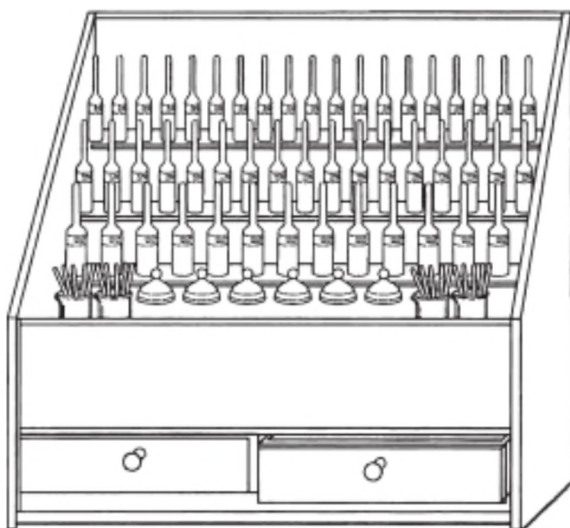
Для лучшего сохранения этикеток рекомендуется обработать их лицевую сторону бесцветным масляным лаком.

Склянки с реактивами хранят в специальном ящике (рис. 2.5), располагая в определенной последовательности: растворы солей катионов I группы и реактивы к ним; растворы солей катионов II группы и реактивы к ним и т. д. Кроме того, в лаборатории должен быть набор специальных реактивов, которые применяют сравнительно редко. Эти наборы размещают в вытяжном шкафу.

Необходимы также наборы некоторых сухих реактивов. Банку с сухим реактивом закрывают пробкой со вставленной стеклянной палочкой, нижний конец которой расплюсчен в лопаточку (микрошпатель).

При работе с реактивами не следует вынимать склянку из гнезда ящика. Каждый реактив следует отбирать только пипеткой, предназначенной для данной реактивной склянки. Чтобы не загрязнять пипетки при выливании реактива, конец не должен касаться стенок пробирки, в которую наливают реактив.

Концентрированные кислоты, аммиак и другие летучие вещества (например, бром) рекомендуется хранить в стеклянных капельницах с притертыми пробками в вытяжном шкафу.



**Рис. 2.5. Ящик для хранения реактивов и посуды (палочки, пипетки, стекла, тигли)**

**Колбы и стаканы** (рис. 2.6) используют при полумикроанализе; обычно применяют тонкостенные химические колбы и стаканы с носиком емкостью 50—100 мл.

Растворы в конических колбах, стаканах нельзя нагревать на открытом пламени горелки; их нагревают, помещая на металлическую асбестированную сетку.

**Стеклянная палочка** (рис. 2.7) служит для перемешивания осадка; один конец ее хорошо оплавлен; на другом конце имеется стеклянный шарик. Длина палочки 7—10 см, толщина 3—5 мм.

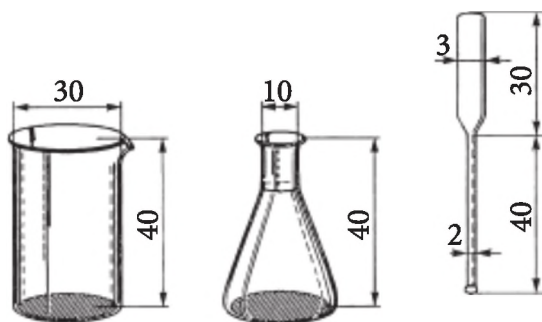


Рис. 2.6. Химический стакан  
и коническая колба

Рис. 2.7.  
Стеклянная  
палочка

**Фарфоровые чашки** (рис. 2.8) служат для выпаривания или нагревания раствора, их емкость 5—10 мл.

**Фарфоровые тигли** (рис. 2.9) служат для прокаливания осадков и сплавления нерастворимых веществ, их емкость 3—5 мл. Можно применять микротигли емкостью 1 мл.

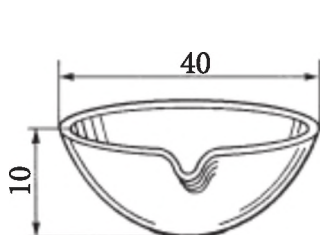


Рис. 2.8. Фарфоровая  
чашка

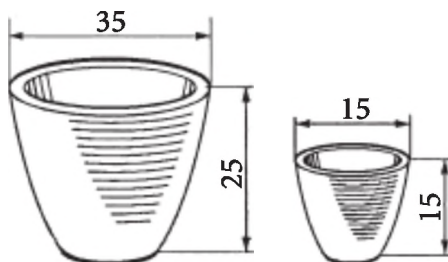


Рис. 2.9. Фарфоровые тигли

**Часовые стекла** (рис. 2.10, а) рекомендуется применять диаметром 4—5 см и с возможно большей выпуклостью. В каждом наборе для студента следует иметь 2 часовых стекла с пришлифованными краями. Из них делают газовую камеру (рис. 2.10, б) для обнаружения газов путем воздействия на реактив, пропитывающий фильтровальную бумагу. При этом влажную реактивную бумагу помещают на вогнутую поверхность верхнего стекла, реакцию проводят на нижнем стекле.

**Капельная пластинка** (рис. 2.11) представляет собой фарфоровую или пластмассовую пластинку с несколькими углублениями. На такой пластинке особенно удобно выполнять цветные реакции, сопровождающиеся характерной окраской осадка или раствора. На капельной пластинке можно проводить одновременно несколько реакций.

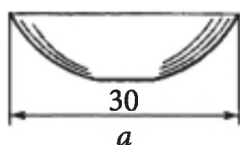


Рис. 2.10. Часовое стекло (а); газовая камера (б)

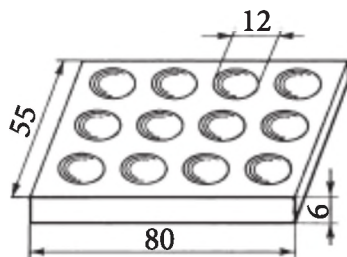
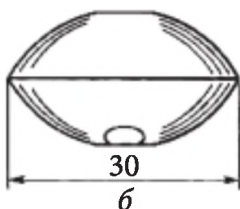


Рис. 2.11. Капельная пластинка

**Предметные стекла** служат для проведения микрокристаллоскопических реакций (образование характерных кристаллических осадков). Размер стекла 15×75 мм. Рекомендуется пользоваться тонкими предметными стеклами, так как проведение реакции часто включает стадию нагревания. Предметные стекла должны быть чистыми, их моют мыльной пеной, затем смывают пену теплой водой и ополаскивают дистиллированной водой. Для высушивания стекол их помещают в специальный штатив в вертикальном положении, защищая от пыли. При работе с предметными стеклами рекомендуется брать их пинцетом или пальцами лишь за края.

**Ступки** служат для измельчения проб; в лабораториях имеются фарфоровые (рис. 2.12) или агатовые (рис. 2.13) ступки в соответствии с твердостью образца. Перед работой ступку тщательно промывают и насухо вытирают. Небольшое количество анализируемого вещества помещают в ступку, крупные частицы осторожными ударами пестика предварительно разбивают до размеров горошин, которые затем растирают в порошок.



Рис. 2.12. Фарфоровая ступка с пестиком

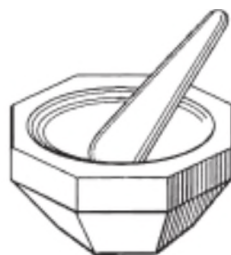


Рис. 2.13. Агатовая ступка с пестиком

**Фарфоровые треугольники** — фарфоровые и платиновые тигли при нагревании на горелках помещают в треугольники из фарфоровых или кварцевых трубочек, насаженных на проволоку (рис. 2.14). Желательно, чтобы проволока была из нержавеющей стали.

Треугольник должен быть такой величины, чтобы тигель помещался в нем до половины высоты и не проскакивал, если он находится в наклонном положении.

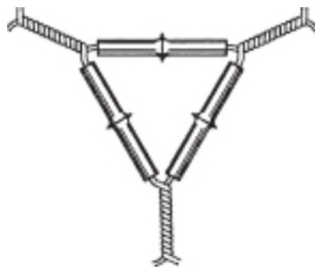


Рис. 2.14. Фарфоровый треугольник

**Тигельные щипцы** с плоскими загнутыми концами (рис. 2.15) предназначены для переноса тиглей. Тигельные щипцы бывают хромированные или из нержавеющей стали. Перед работой концы щипцов необходимо слегка прокалить на пламени горелки. Тигель берут щипцами за края (рис. 2.16), но не обхватывают по всему диаметру. Концы щипцов не должны погружаться глубоко в тигель и касаться осадка. Вместо тигельных щипцов можно применять металлические пинцеты.



Рис. 2.15. Тигельные щипцы



Рис. 2.16. Перенос тигля щипцами

**Горелки, водяные бани** — для полумикроанализа удобно пользоваться микрогорелками, но можно работать и с обычными газовыми или спиртовыми горелками и электроплитками.

Для качественного анализа в лаборатории необходимо иметь железные штативы с кольцами, асбестированные сетки и водяные бани. Водяной баней (рис. 2.17, а) может служить химический стакан емкостью 200—300 мл, на 3/4 наполненный водой и закрытый алюминиевой пластинкой с отверстиями, в которые можно помещать пробирки емкостью 3—5 мл. В аналитической практике широко применяются электрические водяные бани (рис. 2.17, б).

**Промывалки** при аналитических работах должны быть правильно собраны. Плоскодонную колбу из тонкостенного стекла емкостью 100—150 мл закрывают пробкой (лучше резиновой) с двумя отверстиями, через которые проходят две стеклянные трубки. Короткая трубка, изогнутая под тупым углом, служит для вдувания воздуха в колбу; конец ее находится под пробкой. Другая трубка доходит до дна колбы: верхний конец ее загнут под углом 60—70°, нижний иногда удобнее согнуть так, чтобы изогнутая часть почти касалась дна колбы. Эта трубка вверх



соединяется отрезком резиновой трубки длиной 4—5 см с короткой стеклянной трубкой, свободный конец которой оттянут в капилляр. Этим достигается подвижность капилляра, что дает возможность изменять направление струи жидкости, вытекающей из промывалки. Струя жидкости должна быть достаточно тонкой. Концы всех стеклянных трубок нужно хорошо оплавливать.

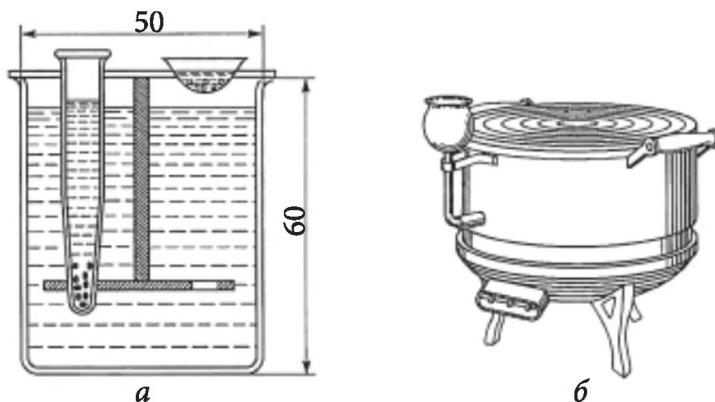


Рис. 2.17. Водяные бани:  
а — простая; б — электрическая

Промывалку часто наполняют горячей жидкостью для промывания. Поэтому горло ее рекомендуется обмотать асбестовым шнуром или грубыми нитками, чтобы удобно было держать промывалку.

**Центрифуга** представляет собой аппарат, основной частью которого является ротор, вращающийся с большой скоростью, что позволяет отделять твердое вещество от жидкости. Твердое вещество с плотностью больше единицы, находящееся во взвешенном состоянии в жидкости, при вращении собирается на дне пробирки. После центрифугирования прозрачную жидкость (центрифугат) сливают, осадок остается в пробирке. Жидкость можно отбирать также пипеткой.

Центрифуги бывают ручные (рис. 2.18, а) и электрические (рис. 2.18, б).

Ручные центрифуги имеют две или четыре металлические или пластмассовые гильзы, электрические — от четырех до двенадцати гильз (иногда и больше). Ручные центрифуги снабжаются конусовидными, электрические — цилиндрическими гильзами.

Во избежание несчастных случаев центрифуга должна быть оборудована предохранительным футляром и крышкой.

Гильзы центрифуги или кольца, в которые помещаются гильзы, а также пробирки нумеруются эмалевыми красками для того, чтобы после центрифугирования можно было безошибочно найти нужную пробирку. Пробирки в центрифуге располагаются попарно и симметрично одна напротив другой, причем важно, чтобы они имели одинаковую массу. Поэтому прежде чем начать центрифугирование, нужно уравновесить пробирки.

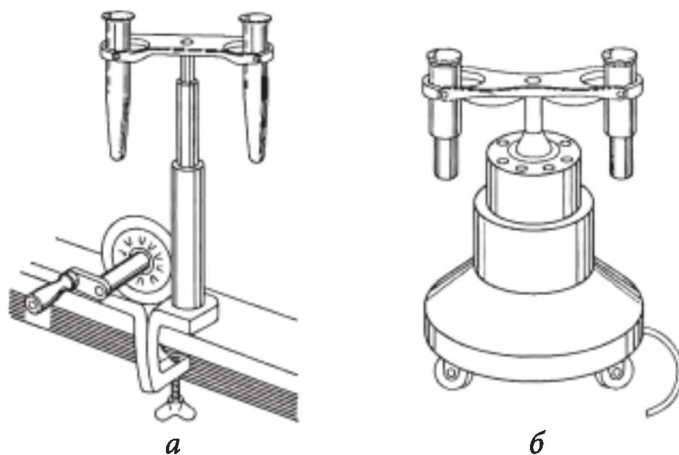


Рис. 2.18. Центрифуги:  
а — ручная; б — электрическая

**Платиновая посуда** — платиновые тигли и платиновые чашки емкостью 5—10 мл, а также платиновая проволока. Отрезки проволоки длиной 10—12 мм впайвают в стеклянные палочки, необходимые для выполнения анализа по окрашиванию пламени.

В платиновых тиглях сплавляют силикаты и другие вещества с содой и иными плавнями, прокаливают осадки при высокой температуре. Платиновые чашки служат для растворения веществ в плавиковой кислоте.

Платиновую посуду нельзя применять для сплавления со щелочами, пероксидом натрия, выпаривания царской водки или растворов, выделяющих свободные хлор или бром. Следует иметь в виду, что платину сильно разрушают оксиды, гидроксиды, нитраты, нитриты и цианиды щелочных металлов и бария. Не допускается также прокаливание в платиновых тиглях соединений фосфора, мышьяка, тяжелых металлов в присутствии восстановителей.

Платиновую посуду можно нагревать только в бесцветном пламени газовой горелки; она не должна соприкасаться с внутренним конусом пламени, состоящим из восстанавливающих газов. Если эти предосторожности не соблюдать, то получается хрупкий карбид платины и в чашке или тигле образуются трещины.

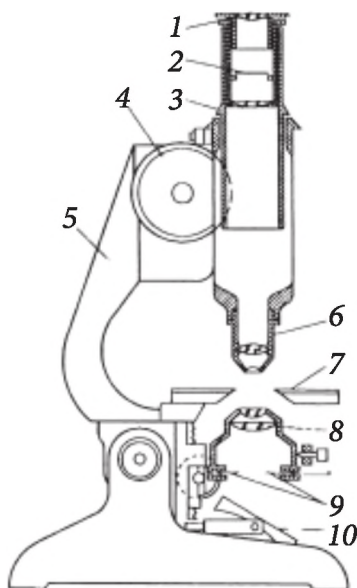
Платиновую посуду следует содержать в чистом виде как изнутри, так и снаружи. При продолжительном нагревании она тускнеет, становится серой вследствие перекристаллизации, и через некоторое время в платине может образоваться трещина. Для избежания этого платину необходимо осторожно полировать влажным тонким песком, растирая рукой или мягкой тканью.

Платиновая посуда должна иметь правильную форму. Образующиеся во время работы неровности устраняют при помощи соответствующих деревянных форм.



Платиновые изделия очищают при нагревании с хлороводородной или азотной кислотой; нельзя пользоваться смесью этих кислот, так как при этом выделяется хлор, разрушающий платину. Платиновую чашку (или тигель) можно очистить, расплавив в ней пиросульфат или гидросульфат калия. Для этого 2—3 г соли нагревают на слабом пламени в тигле (чашке) до тех пор, пока соль расплавится, а тигель (чашка) нагреется до красного каления. Нагревают 2—3 мин, затем сплав выливают на сухой металл или камень, тигель (чашку) помещают на короткое время в разбавленную (1:5) серную кислоту. Если платиновый тигель (чашка) не очистится при сплавлении с пиросульфатом, то применяют сплавление с содой или обрабатывают платиновую посуду плавиковой кислотой.

**Микроскоп** применяется в качественном анализе при изучении микрокристаллоскопических реакций. Основные части микроскопа показаны на рис. 2.19.



**Рис. 2.19. Схема микроскопа:**

- 1 — окуляр; 2 — микрометрический винт; 3 — выдвижной тубус;  
4 — кремальера; 5 — тубусодержатель; 6 — объектив; 7 — столик;  
8 — конденсорная линза; 9 — диафрагма; 10 — зеркало

При рассмотрении под микроскопом кристаллов, полученных в результате проведенной реакции, как правило, пользуются увеличением от 30- до 250-кратного. Наиболее часто работают при увеличении в 30 и 80 раз, используя объективы с увеличением в 4 и 10 раз и окуляр с увеличением в 8 раз (общее увеличение равно произведению увеличений объектива и окуляра). Общее увеличение менее 100 считается малым, увеличение выше 500 — большим.

Качество изображения в основном зависит от объектива, с ним надо обращаться с большой осторожностью и хранить в металлическом фут-

ляре. Обычно объектив состоит из нескольких линз, смонтированных в металлической трубке, на которой выгравированы данные о кратности увеличения.

Фронтальными называют линзы объектива и конденсора, которые находятся на самом близком расстоянии от препарата, помещаемого на столик микроскопа.

Открытые поверхности линз могут загрязняться, поэтому их необходимо часто чистить. Для чистки применяют деревянную (не металлическую!) палочку, на которую наворачивают кусок ваты. После протирания ватой необходимо удалить пыль замшей, кисточкой или сильной струей чистого воздуха.

Окуляры обычно обозначаются по кратности увеличения.

Один окуляр следует всегда оставлять в тубусе микроскопа, иначе внутри тубуса и на внутренней линзе объектива может собираться пыль.

Окуляры, не находящиеся в работе, должны храниться на полочке, имеющейся в футляре микроскопа.

**Правила работы с микроскопом.** Осматривают металлические части — штатив, тубус, столик.

Столик должен быть снабжен комбинированным зеркалом — с одной стороны плоским, с другой — вогнутым. Обе стороны зеркала протирают мягкой тканью.

Успех наблюдений в микроскоп во многом зависит от условий освещения изучаемого предмета. Приступая к работе с микроскопом, необходимо установить его зеркало так, чтобы поле зрения было возможно лучше освещено. Если под столиком имеется диафрагма, то ее открывают возможно шире. При отсутствии в микроскопе специального осветителя можно пользоваться любым источником света. Вечером таким источником может служить настольная лампа.

Добившись вращением зеркала 10 хорошего освещения, помещают предметное стекло с исследуемым препаратом на столик 7 микроскопа. Производят установку на фокус: помещают глаз на уровень столика микроскопа и, наблюдая сбоку над объективом 6, опускают тубус 3 так, чтобы расстояние между объективом и предметным стеклом было около 0,5 см.

После этого приступают к рассмотрению препарата в окуляр 1 микроскопа. Для этого медленно поднимают тубус (опускать нельзя!), вращая кремальеру 4 до тех пор, пока препарат не становится видимым.

Если препарат не попадает в поле зрения, тубус снова опускают, чтобы расстояние между объективом и предметным стеклом стало несколько меньше 0,5 см, и передвигают предметное стекло так, чтобы препарат попал в поле зрения. Затем смотрят в окуляр, медленно поднимая тубус вращением кремальеры, пока в равномерно освещенном поле зрения микроскопа не будут видны контуры препарата. После этого окончательно регулируют освещение, осторожно поворачивая

зеркало до получения наиболее сильного и равномерного освещения всего поля зрения.

Если микроскоп снабжен конденсором и диафрагмой, то конденсор двигают вверх и вниз до тех пор, пока не получается наиболее яркое освещение. Для получения интенсивного освещения регулируют размер отверстия диафрагмы.

Наконец, вращая микрометрический винт 2, добиваются отчетливого изображения препарата. Наблюдают форму выделившихся кристаллов в нескольких полях, для этого специальным винтом передвигают препарат на столике микроскопа. Если в микроскопе такого устройства нет, то, подняв тубус, передвигают препарат рукой и снова наводят на фокус.

После окончания работ с микроскопом тубус поднимают, снимают предметное стекло, протирают сухой мягкой тканью столик, а объектив — замшей.

## 2.2. Посуда и оборудование для количественного анализа

**Химические воронки** (рис. 2.20) бывают различных форм и размеров.

Воронки служат для фильтрования, переливания жидкостей (рис. 2.21) и других операций. Для аналитических работ применяют воронки, отличающиеся более длинным срезанным концом, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней.

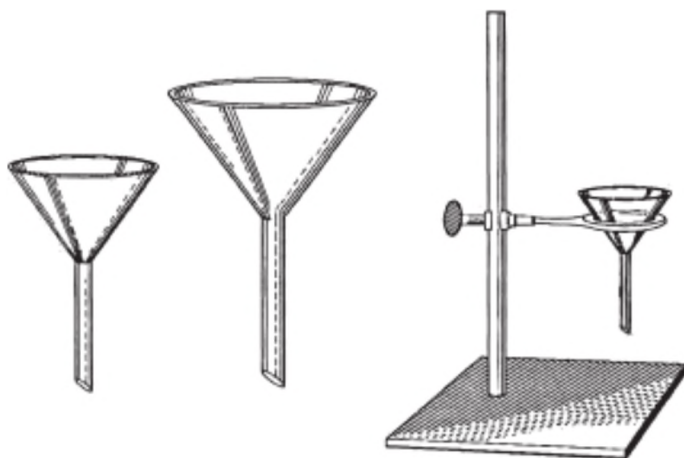
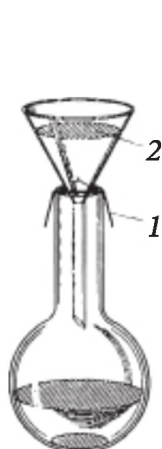


Рис. 2.20. Химические воронки

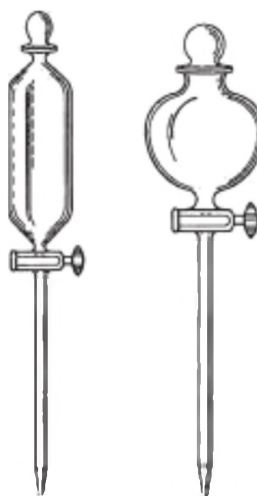
**Капельные воронки** (рис. 2.22) бывают грушевидной или цилиндрической формы.

В верхней части длинной отводной трубки находится кран. Вверху капельной воронки имеется отверстие, закрываемое притертой стеклянной пробкой. Капельные воронки бывают различной емкости

и применяются при монтаже приборов, преимущественно при синтезах и некоторых анализах, когда необходимо вводить в реакционную массу какое-нибудь вещество каплями или небольшими порциями. Кран капельной воронки должен легко поворачиваться, для этого применяют подходящую смазку, в крайнем случае — вазелин. Стеклянную пробку привязывают к горлышку воронки прочной ниткой или тонкой бечевкой.

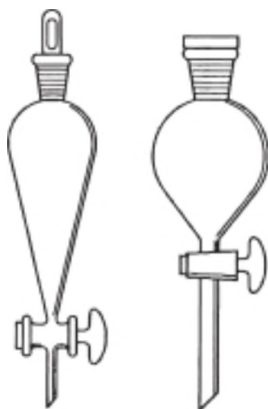


**Рис. 2.21. Крепление воронки при переливании жидкостей:**  
1 — треугольники из проволоки;  
2 — уровень жидкости в воронке



**Рис. 2.22. Капельные воронки**

**Делительные воронки** (рис. 2.23) похожи на капельные, но имеют чаще всего цилиндрическую форму с укороченным концом. Применяют их для разделения несмешивающихся жидкостей. Делительные воронки бывают различного размера и имеют более толстые стенки, чем капельные.



**Рис. 2.23. Делительные воронки**

**Плоскодонные колбы** (рис. 2.24) применяются для различных целей при выполнении аналитических работ, а также для хранения дистиллированной воды и растворов. Плоскодонные колбы можно нагревать только на водяной бане или через асбестированную сетку.



Рис. 2.24. Плоскодонные колбы

**Круглодонные колбы** (рис. 2.25) применяют в основном при органических и неорганических синтезах, а также при некоторых аналитических работах. Эти колбы бывают различной емкости с одним, двумя, тремя и четырьмя горлами, каждое из которых имеет свое назначение. Так, в одно горло помещают термометр, в другое — капельную воронку, третьи соединяют с холодильником и т. д.



Рис. 2.25. Круглодонные колбы

Для установки круглодонных колб на стол служат подставки из дерева, резины и других материалов. Подставки бывают в виде колец с высокими бортами или низких цилиндров с углублением. Размер кольца или углубления должен соответствовать размеру колбы. Подставку можно сделать из толстостенной резиновой трубки, соединив концы встык стеклянной палочкой подходящего диаметра.

**Конические колбы (колбы Эрленмайера)** (рис. 2.26) применяют для различных работ, преимущественно при титровании. Емкость их может быть от 10 мл до 2 л; конические колбы бывают с притертой пробкой и без нее, с носиком и без носика.

Конические колбы из обычного стекла нельзя нагревать непосредственно на пламени газовой горелки.



**Рис. 2.26. Коническая колба  
(колба Эрленмайера)**

**Колбы для отсасывания жидкости (колбы Бунзена)** (рис. 2.27) применяют при фильтровании с вакуум-насосом. Колбы Бунзена можно применять только после проверки, выдержав их под вакуумом не менее 15 мин.



**Рис. 2.27. Колба Бунзена**

**Колбы для перегонки (дистилляции).** Для перегонки жидкостей применяют специальные колбы различной емкости, например колбы Вюрца, Клайзена, Арбузова и др. (рис. 2.28).

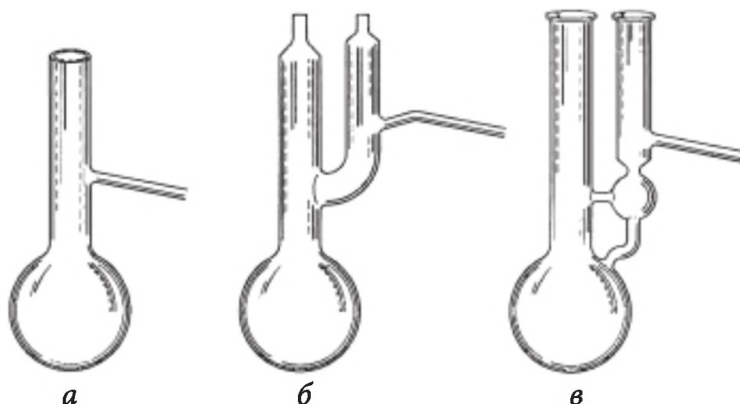
**Колбы Вюрца** (рис. 2.28, а) — круглодонные, с длинным горлом, от которого отходит пароотводная трубка. При перегонке эту трубку через пробку или шлиф присоединяют к холодильнику. Колбы Вюрца применяют преимущественно для перегонки при атмосферном давлении.

**Колбы Клайзена** (рис. 2.28, б) — круглодонные, с раздвоенным горлом. Боковое горло имеет пароотводную трубку для соединения с холодильником. Эти колбы применяют для перегонки под вакуумом.

**Колбы Арбузова** (рис. 2.28, в) отличаются от колб Клайзена тем, что оба горла в нижней части имеют соединение. Это усовершенствование предупреждает возможность попадания жидкости в холодильник при внезапном вскипании, что иногда происходит при перегонке под пониженным давлением.

**Холодильники** служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при нагревании или кипячении. Существует много разновидностей холодильников в зависимости от того, для каких приборов и работ их применяют. Каждый холодильник имеет две части: холодильную трубку — форштос (различной формы) и рубашку (муфту), через которую пропускают холодную воду для охлаждения паров, поступающих из колбы в холодильную трубку.

Различают два основных вида холодильников — прямые и обратные.



**Рис. 2.28. Колбы для перегонки:**  
а — Вюрца; б — Клайзена; в — Арбузова

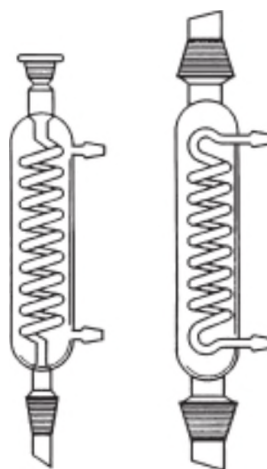
**Прямые холодильники (холодильник Либиха)** применяют при перегонке (рис. 2.29). Пары, охлаждаясь в холодильной трубке, превращаются снова в жидкость, и она стекает в приемник.

**Обратные холодильники** (рис. 2.30) предназначены для работ, при которых пары, выделяющиеся при нагревании, охлаждаются в холодильной трубке, и образующаяся жидкость снова стекает в реактор. Для увеличения поверхности охлаждения холодильные трубки обратных холодильников имеют расширения шаровидной или яйцевидной формы. Иногда холодильную трубку изготавливают в форме спирали, «ежика» и т. п.

В лабораториях применяют также обратные холодильники Сокслета шаровидной формы (рис. 2.31).



**Рис. 2.29. Прямой холодильник (холодильник Либиха)**



**Рис. 2.30. Обратные холодильники**



Холодильник Димрота (рис. 2.32) можно использовать и как прямой, и как обратный.

Присоединяя прямой холодильник к прибору, необходимо соблюдать следующее правило: вода должна поступать в холодильник всегда с нижнего опущенного конца и выходить из верхнего приподнятого. Холодильная рубашка (муфта) должна быть всегда заполнена водой.



Рис. 2.31.  
**Холодильник  
Сокслета**

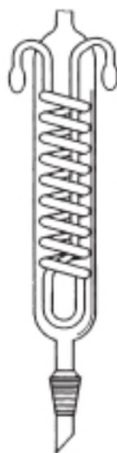


Рис. 2.32.  
**Холодильник  
Димрота**

Имеются холодильники, в которых рубашка спаяна с холодильной трубкой, однако чаще встречаются холодильники, которые перед работой нужно собрать. Холодильную трубку помещают в рубашку и закрепляют отрезками резиновой трубки, насаженными на концы муфты. Перед сборкой холодильную трубку смазывают вазелином, иногда смазывают и внутреннюю поверхность резиновых трубок. Затем резиновые трубки крепко привязывают проволокой к муфте и форштосу (холодильной трубке) так, чтобы при заполнении муфты вода не просачивалась.

Перед каждой новой перегонкой холодильник следует промыть и высушить.

**Эксикаторы** (рис. 2.33) — толстостенные сосуды из стекла с притертой стеклянной крышкой, применяются для медленного высушивания и хранения веществ, легко поглощающих влагу. Нижнюю часть эксикатора заполняют водопоглощающим веществом, например прокаленным хлоридом кальция, безводным оксидом алюминия и т. п.

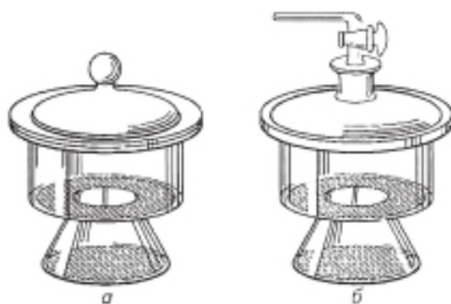
Различают два основных вида эксикаторов — обычные и вакуумные, снабженные краном в крышке или сбоку корпуса. Через этот кран эксикатор присоединяют к вакуум-насосу.



Чтобы открыть эксикатор, нужно крышку сдвинуть в сторону, а не пытаться поднять ее вверх (рис. 2.34). При переносе эксикатора крышку придерживают (рис. 2.35), иначе она может соскользнуть и разбиться.

Эксикатор нельзя оставлять открытым, так как водопоглощающее вещество, находящееся в нем, легко насыщается влагой воздуха.

Шлиф на борту корпуса и на крышке следует обработать смазкой или вазелином.



**Рис. 2.33. Эксикаторы:**  
а — обычный; б — вакуумный



**Рис. 2.34. Открывание эксикатора**



**Рис. 2.35. Положение рук при переносе эксикатора**

Эксикаторы бывают различного размера и иногда различаются формой корпуса. Внутри эксикатора, над водопоглощающим веще-

ством, помещают фарфоровый вкладыш, на котором располагают тигли, бюксы и другие сосуды. Вкладыши бывают различной формы и величины.

**Хлоркальциевые трубки** (рис. 2.36) применяют для предохранения различных веществ и растворов от попадания в них влаги, диоксида углерода (углекислого газа), пыли. Хлоркальциевые трубки обычно имеют шаровидные расширения, заполненные твердыми веществами, способными поглощать из воздуха влагу или диоксид углерода. Так, для поглощения воды хлоркальциевые трубки заполняют прокаленным хлоридом кальция или ангидроном (перхлорат магния).

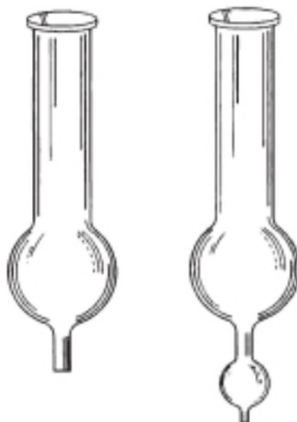
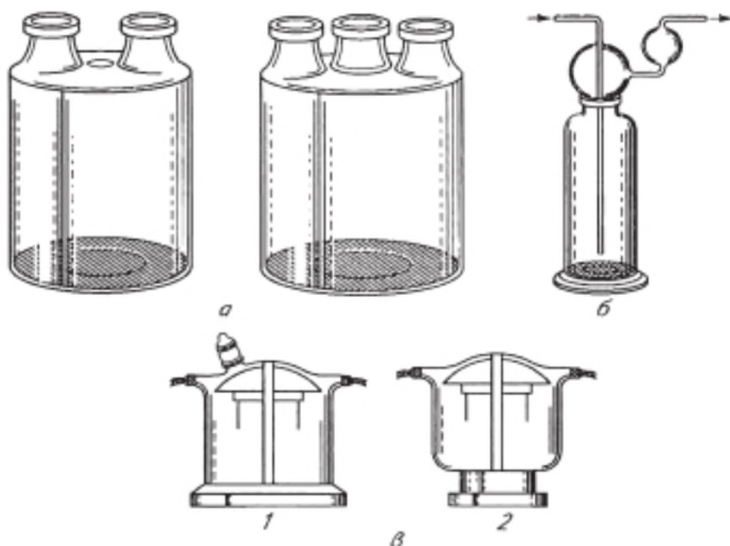


Рис. 2.36. Хлоркальциевые трубки

**Промывные склянки** применяют для промывания и очистки газов от примесей, а также в качестве предохранителей при работе с вакуум-насосом. Различают промывные склянки Вульфа, Дрекслея и Тищенко (рис. 2.37).

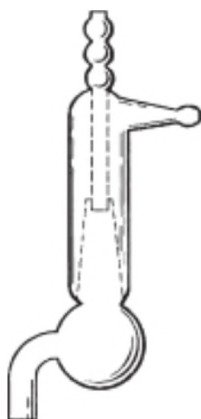
**Водоструйный вакуум-насос** (рис. 2.38) применяется для создания пониженного давления (вакуума) в каком-либо сосуде при помощи струи воды. Величина создаваемого разрежения зависит от температуры воды: чем ниже температура воды, тем большее разрежение можно создать водоструйным вакуум-насосом.

Вакуум-насос присоединяют к водопроводному крану толстостенной (вакуумной) резиновой трубкой, привязывая ее мягкой проволокой с одного конца к прибору, с другого — к крану, имеющему насечку или насадку. Прикрепленный к крану вакуум-насос проверяют; для этого водопроводный кран постепенно открывают, боковую трубку, присоединяемую к сосуду, из которого нужно откачать воздух, закрывают пальцем. Если палец присасывается, то насос исправен. В вакуум-насосе, который проработал продолжительное время, скапливается бурый осадок оксидов железа, и работа насоса может нарушиться. Осадок удаляют 10 %-ным раствором хлороводородной кислоты, который наливают через боковой отросток.



**Рис. 2.37. Промывные склянки:**

*а* — Вульфа; *б* — Дрекслея; *в* — Тищенко: 1 — для жидких поглотителей;  
2 — для твердых поглотителей



**Рис. 2.38. Водоструйный вакуум-насос**

**Мерная посуда.** Для измерения объема жидкости в количественном анализе применяют разнообразную мерную посуду.

**Мерные цилиндры и мензурки** (рис. 2.39) служат для отмеривания с небольшой точностью объемов жидкостей. Мерные цилиндры бывают различной емкости — от 10 до 2000 мл. На наружной стенке мерных цилиндров и мензурок имеются деления, против которых нанесены цифры, указывающие объем в миллилитрах.

Например, если уровень помещенной в цилиндр или мензурку жидкости находится против деления с цифрой 150, это значит, что объем жидкости равен 150 мл. Расстояние между цифрами делят

на 10 частей, что позволяет отмеривать объем с точностью до 1 мл. Уровень прозрачной жидкости в мерном сосуде следует отмеривать по нижнему мениску.

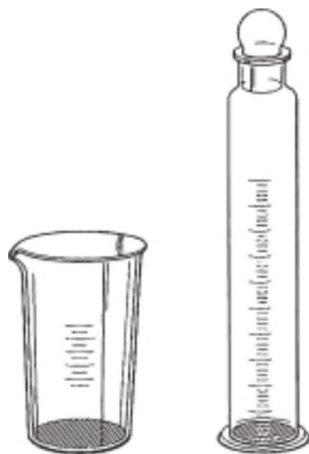


Рис. 2.39. Мензурка и мерный цилиндр

**Мерные пипетки** (рис. 2.40) служат для отмеривания точных объемов жидкостей. Различают пипетки обыкновенные, микропипетки и градуированные.

Пипетки могут быть различной емкости, микропипетки (рис. 2.40, в) имеют емкость от 1 до 5 мл и позволяют отбирать объемы с точностью до 0,01—0,005 мл.

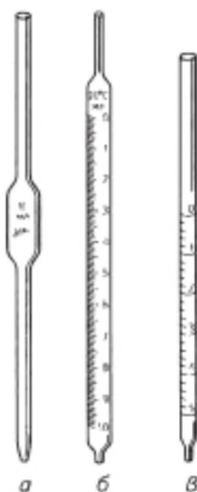


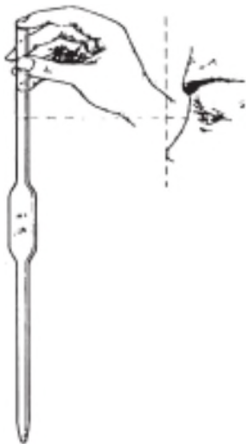
Рис. 2.40. Пипетки:

а — пипетка Мора; б — градуированная;  
в — микропипетка

В соответствии со стандартом, принятым в России, пипетки градуируют по объему вытекания, поэтому жидкость, остающуюся в кончике пипетки, выдуть нельзя. Жидкость набирают в мерную пипетку с помощью резиновой «груши».

Вначале жидкость набирают выше метки, затем, закрыв трубку пипетки указательным пальцем правой руки, лучше всего чуть-чуть увлажненным, слегка ослабляют нажим так, чтобы жидкость начала медленно опускаться. Когда мениск жидкости дойдет до метки, палец снова прижимают. Уровень прозрачных жидкостей в пипетке отмеривают по нижнему мениску, а непрозрачных — по верхнему.

При установлении объема пипетку нужно держать так, чтобы глаз находился на уровне метки (рис. 2.41). При выливании жидкости пипетку опускают в сосуд почти до дна и дают жидкости стечь по стенке слегка наклоненного сосуда. Когда вся жидкость вытечет, пипетку еще в течение 5 с держат прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси, после чего удаляют вместе с оставшейся в ней жидкостью.

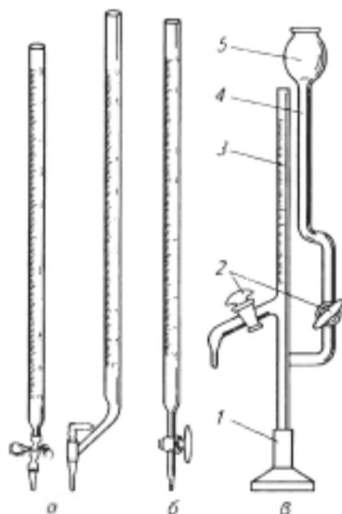


**Рис. 2.41. Положение глаз при установлении мениска на уровне метки**

Необходимо, чтобы пипетка была чисто вымыта, иначе капли жидкости прилипнут к внутренним стенкам и объем будет взят неправильно. Перед работой пипетку ополаскивают жидкостью, с которой предстоит работать. Немного жидкости набирают в пипетку, затем ее встряхивают и дают жидкости вытечь.

**Вредные и ядовитые жидкости, растворы кислот и щелочей набирать в пипетку ртом нельзя!** Для этого пользуются специальными дозаторами.

**Бюретки** (рис. 2.42) служат для отмеривания точных объемов жидкостей, преимущественно при титровании. Различают бюретки весовые, обычные, поршневые, микробюретки.



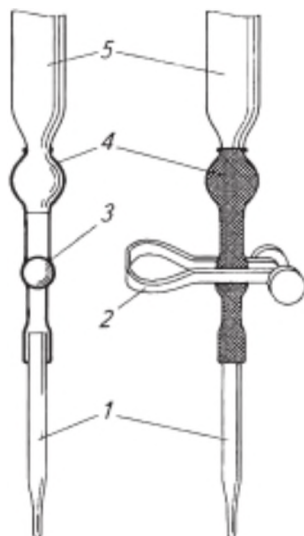
**Рис. 2.42. Бюретки:**

*а* — без крана с зажимом Мора; *б* — с краном; *в* — микробюретка: 1 — подставка; 2 — краны; 3 — шкала; 4 — уравнивательная трубка, 5 — воронка

Обычными бюретками можно отмерить объем с точностью до 0,03—0,05 мл, микробюретками — до 0,005 мл.

Обычные бюретки бывают емкостью от 10 до 100 мл с краном и без него. При работе с растворами щелочей бюретки с краном применять не рекомендуется, для щелочных растворов предназначены бескрановые бюретки.

Устройство бюретки без крана показано на рис. 2.43.



**Рис. 2.43. Нижняя часть бюретки без крана:**

1 — стеклянный наконечник; 2 — зажим Мора; 3 — стеклянный шарик; 4 — резиновая трубка; 5 — бюретка

Перед работой бюретки устанавливают в штативе (рис. 2.44). Жидкость наливают в бюретку через воронку вначале до уровня несколько выше метки «0», затем воронку снимают и устанавливают уровень жидкости точно на нуль.

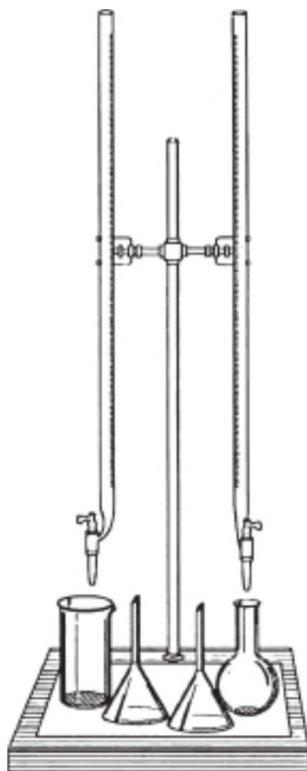


Рис. 2.44. Крепление бюретки в штативе

Если деления на бюретке заметны плохо, их следует зачернить. Бюретку перед заполнением необходимо чисто промыть, чтобы внутри ее на стенках, особенно выше нулевого деления, не оставались капли.

Бюретку заполняют так, чтобы внутри сливной трубки ниже крана или зажима не было пузырька воздуха. Для удаления пузырька из бюретки без крана сгибают сливную трубку так, чтобы отверстие было направлено вверх. Затем осторожно открывают зажим и дают жидкости немного вытечь, чтобы вышел пузырек воздуха.

Мерные колбы (рис. 2.45) служат для приготовления растворов точной концентрации. Они непригодны для переливания точного объема жидкости, так как невозможно добиться того, чтобы вытекла вся жидкость. От обычных химических колб мерные отличаются формой и длинным узким горлом, на котором нанесена кольцевая метка (черта). На колбе нанесено число, указывающее ее емкость в миллилитрах при определенной температуре. Мерные колбы бывают различной вместимости — от 50 до 1000 мл (реже до 2000 мл). Градуировка

проводится при температуре 20 °С. Эти колбы обычно имеют притертую стеклянную пробку или приспособлены для закрывания резиновой пробкой.

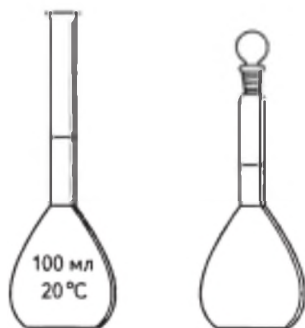


Рис. 2.45. Мерные колбы

Необходимо тщательно вымыть мерную колбу, чтобы при перемешивании в ней раствора капли не оставались выше метки.

При перемешивании жидкости в мерной колбе вместимостью до 0,5 л указательным пальцем правой руки поддерживают пробку, большим и средним — горло и переворачивают колбу 20—30 раз. Мерную колбу нельзя держать за ее сферическую часть, так как жидкость в колбе нагревается от руки (при нагревании жидкость расширяется), что влияет на точность измерения.

При внесении в мерную колбу порошкообразных веществ нужно пользоваться только сухими воронками, желательно с коротким концом. Пересыпаемое вещество также должно быть сухим. Высыпав в воронку измельченное твердое вещество, легкими ударами по воронке добиваются того, чтобы все взятое вещество оказалось в колбе. Только после этого воронку можно промыть водой.

Дистиллированную воду наливают в мерную колбу через воронку до тех пор, пока уровень жидкости не будет на 1—1,5 см ниже метки на горлышке. Тогда воронку снимают и доливают мерную колбу водой по каплям, лучше пипеткой. Особо осторожным следует быть, когда уровень воды будет вблизи метки. Если уровень воды окажется выше метки, то жидкость из мерной колбы выливают, колбу хорошо промывают, ополаскивают 2 раза дистиллированной водой и готовят следующий раствор.

**Нагревательные приборы.** Для количественного анализа требуется специальное лабораторное оборудование. Важное значение имеют нагревательные приборы.

**Сушильные шкафы** (рис. 2.46) служат для определения влажности веществ, содержания кристаллизационной воды и сушки посуды. Они снабжены автоматическим терморегулятором, который регулирует температуру в пределах от 5 до 250 °С с точностью  $\pm 2$  °С.



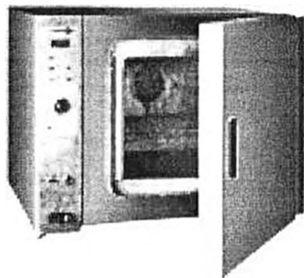


Рис. 2.46. Сушильный шкаф

**Муфельные печи**, питаемые от сети переменного тока, нагреваются до 800—1000 °С, служат для прокаливания осадков, озоления и сплавления веществ. Вместо муфельных нередко применяют тигельные печи, температура нагрева которых также достигает 800 °С.

**Автоматизированные нагревательные комплексы** предназначены для озоления проб при анализе биологических объектов — почвы, растительных материалов, пищевых продуктов.

### 2.3. Аналитические весы

Закон сохранения массы вещества экспериментально доказан М. В. Ломоносовым на основе точного взвешивания вещества до и после реакции. Д. И. Менделеев также указывал, что точное взвешивание составляет начало и окончание количественного анализа.

В аналитических лабораториях применяют различные виды весов: **технические (технохимические) весы 1-го класса** для предельной нагрузки 1 кг с точностью взвешивания 0,01 г; **аналитические** — до 200 г с точностью 0,0002 г; **микровесы** — до 20 г; **пробирные** — до 0,5 г. Аналитические весы и в настоящее время остаются необходимым прибором, применяемым в химическом анализе. Правильность его результатов часто определяется точностью измерения массы.

Работа на аналитических весах требует соблюдения определенных правил. Обычно аналитические весы устанавливают в специальной весовой комнате на мраморном (или деревянном) столе, прикрепленном к стене кронштейнами. В весовой комнате не должно быть агрессивных веществ, прямого солнечного освещения, резких колебаний температуры.

Отечественное приборостроение выпускает аналитические весы различных конструкций. Широко распространены двухчашечные (равноплечие) весы, в частности аналитические демпферные весы типа АДВ (АДВ-200, АДВ-200М), а также весы лабораторные аналитические ВДА-200 и весы лабораторные равноплечие ВДР-200. Процедура установки разновесов на этих весах частично (или полностью) механизирована.

В агрохимических лабораториях широко применяются автоматические одночашечные весы ВАО-200, Л-200 и другие с зеркальной или цифровой индикацией. Эти весы исключают ошибку оператора.

Для исследовательских работ предназначены электронные весы отечественного производства ЭМ-1 или фирмы «Сарториус» с автоматической регистрацией изменения массы (рис. 2.47 и 2.48).

Весы АДВ-200, ВДА-200 и ВДР-200 предназначены для взвешиваний с предельной нагрузкой 200 г. Они снабжены воздушными успокоителями (демпферами), останавливающими стрелку весов после одного-двух колебаний, а также автоматическим устройством для добавления миллиграммовых разновесов.

Важное правило работы на аналитических весах: **нельзя прикасаться к весам, когда они не арретированы, т. е. находятся в рабочем состоянии!** Прежде чем поместить разновес на чашку весов (или убрать его с чашки), необходимо арретировать весы. Кроме того, работа на аналитических весах не допускает резких движений и толчков, приводящих к быстрому их изнашиванию.



Рис. 2.47. Технические электронные весы

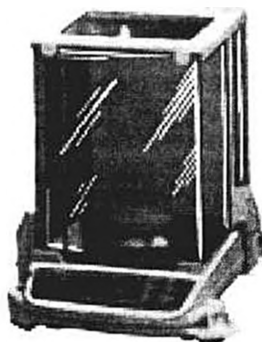


Рис. 2.48. Аналитические электронные весы

Результаты взвешивания будут правильными только тогда, когда предмет имеет температуру весов. Взвешивание горячего предмета приводит к неправильной работе весов (из-за удлинения соответствующего плеча коромысла). Кроме того, это вызывает движение воздуха снизу вверх и еще более увеличивает погрешность взвешивания. Чтобы взвешиваемый предмет (тигель, сушильный стакан, пробирка) принял температуру весов, его помещают в эксикатор на 15—20 мин.

Твердые вещества взвешивают в небольших тиглях, бюксах или на часовых стеклах. Летучие и гигроскопические вещества, а также

жидкости можно взвешивать только в герметически закрывающихся стаканах-бюксах.

К аналитическим весам предъявляют особые требования: они должны быть чувствительными, устойчивыми и правильными.

Чувствительность весов характеризует отклонение стрелки по шкале при небольшой перегрузке одной из чашек. Например, весы считают достаточно чувствительными, если при перегрузке в 1 мг стрелка отклоняется на 3—5 делений от середины шкалы.

Весы устойчивы, если их коромысло, выведенное из горизонтального положения, возвращается через некоторое время в состояние равновесия. Напротив, если коромысло не изменяет положения, в котором его установили, или «опрокидывается», то весы неустойчивы.

Наконец, весы называют правильными, если несколько взвешиваний одного и того же предмета дают одинаковый результат.

Обязательная принадлежность весов АДВ-200, ВДА-200 и ВДР-200 — аналитический разновес, который представляет собой комплект гирек, расположенных в футляре в определенной последовательности. Каждая гирька помещается в отдельное гнездо футляра, обклеенного внутри мягкой тканью.

Разновесы с массой в 1 г и более имеют вид гирек. Обычно они покрыты золотом или платиной для предотвращения окисления и быстрого изменения массы.

Чтобы не загрязнять разновесы, их берут только пинцетом, который также находится в футляре.

Закончив взвешивание, записывают его результат (в граммах) по пустым гнездам набора разновесов. Правильность записи проверяют, перенося разновесы пинцетом с чашки весов в предназначенные для них гнезда футляра (помещать разновесы на стол, тетрадь, книгу недопустимо).

Аналитические разновесы заводом-изготовителем тщательно проверяются. Каждый комплект снабжен свидетельством, в котором указаны значения массы всех разновесов. При взвешивании учитывают приведенные в свидетельстве поправки.

После длительного пользования разновесы изменяют свою массу. Поэтому действительное значение их массы периодически проверяют.

Поскольку номинальная (т. е. обозначенная на разновесах) масса несколько отличается от истинной, все взвешивания при выполнении каждого анализа производят с применением одного и того же разновеса, на одних и тех же весах. Так сводят к минимуму ошибки, обусловленные неточностью разновесов.

### **Правила работы на аналитических весах**

Работа на аналитических весах требует аккуратности, от неумелого обращения весы быстро портятся и теряют точность. Поэтому необходимо соблюдать следующие правила.

1. Во время взвешивания стул не передвигайте, на кронштейн не облакачивайтесь, весы с места не смещайте.
2. Приступая к взвешиванию, проверьте равновесие ненагруженных весов, т. е. установите «нулевую» точку.
3. Не выполняйте на аналитических весах грубые взвешивания. При необходимости приблизительное количество вещества взвешивайте на теххимических весах. Прибавляйте или убавляйте взвешиваемое вещество только вне шкафа весов.
4. Прежде чем поставить взвешиваемый предмет на чашку весов, проверьте, нет ли загрязнений на его внешней поверхности.
5. Нельзя помещать взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов, это вызывает коррозию их металлических деталей. Все вещества взвешивайте в соответствующей таре (бюксы, тигли, часовые стекла).
6. Не помещайте на чашку весов теплые (или холодные) предметы, они должны предварительно остыть (или нагреться) в эксикаторе до комнатной температуры.
7. Не загружайте весы сверх предусмотренной для них предельной нагрузки.
8. Аналитические весы АДВ-200, ВДА-200, ВДР-200 требуют соблюдения дополнительных правил.
  - 8.1. Не забывайте арретировать весы перед тем, как поставить на чашку взвешиваемый предмет или разновес. Прикасаться к весам можно, только арретировав их.
  - 8.2. Диск арретира поворачивайте медленно, плавно, осторожно.
  - 8.3. Избегайте раскачивания чашек весов при взвешивании.
  - 8.4. Разновесы помещайте на правую чашку весов и снимайте только пинцетом.
  - 8.5. Помните, что разновесы могут находиться лишь в предназначенных для них гнездах футляра или на правой чашке весов.
  - 8.6. Футляр разновеса открывайте только на время работы с гирями.
  - 8.7. Подсчитывайте массу разновесов по пустым гнездам футляра; проверяйте правильность подсчета, перенося разновесы на места.
9. Все взвешивания, относящиеся к данному определению, выполняйте на одних и тех же весах с применением одного и того же набора разновесов.
10. Результаты взвешиваний своевременно и аккуратно записывайте в лабораторный журнал.

## **2.4. Техника общих аналитических операций**

**Нагревание.** Растворы нагревают в колбах, стаканах, чашках или пробирках. Колбы и стаканы нельзя нагревать на открытом пламени. Нагревают на электрической плитке, поставив стакан или колбу на асбе-

стированную проволочную сетку. Посуда с наружной стороны должна быть сухой, иначе она может лопнуть. Если жидкость содержит осадок, то нагревание смеси следует вести при непрерывном помешивании. Пробирки с жидкостью можно нагревать непосредственно на пламени горелки или на водяной бане. При применении горелки пробирку сначала осторожно обогревают, передвигая ее над пламенем, затем нагревание усиливают непосредственно в пламени; однако следует нагревать не дно, а только стенки пробирки (примерно на середине высоты находящейся в ней жидкости), иначе пробирка может лопнуть. Отверстие пробирки при нагревании нельзя направлять на работающих, так как кипящую жидкость (часто кислоту или щелочь) может выбросить. Пробирки, содержащие жидкость с осадком, рекомендуется нагревать на водяной бане, а не непосредственно на огне, так как кипение при этом сопровождается толчками и жидкость может быть выброшена из пробирки.

В ходе анализа часто требуется сконцентрировать (уменьшить объем) раствор или даже выпарить его досуха. Для выпаривания применяют фарфоровые чашки, помещенные на асбестированную сетку или водяную баню.

Осадки прокаливают в фарфоровых тиглях или чашках, которые нагревают на открытом пламени горелки, электрической плитке или в муфельной печи.

**Осаждение.** В качественном анализе широко применяют осаждение различных соединений из растворов с целью обнаружения их или разделения. Наблюдая образование осадка, обращают внимание на его цвет и внешний вид. Различают кристаллический и аморфный осадки.

Кристаллические осадки при наблюдении их невооруженным глазом кажутся мелкими или крупнозернистыми; под микроскопом обычно видны отдельные кристаллы определенной формы. Кристаллические осадки часто образуются не сразу после их выпадения, а через некоторый промежуток времени. Перемешивание и потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование кристаллических осадков. Такие осадки быстро оседают на дно сосуда и легко центрифугируются (примеры — осадки  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и др.).

Аморфные осадки обычно выпадают сразу после приливания реактива, но осаждаются на дно сосуда медленно и трудно центрифугируются. Они относительно легко образуют коллоидные растворы. Нагревание и прибавление электролита способствуют их коагуляции.

Аморфные осадки по внешнему виду бывают порошкообразные, например  $\text{BaCO}_3$ , творожистые —  $\text{AgCl}$ , студенистые —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Порошкообразный осадок представляет собой тонкую взвесь, медленно оседающую и легко проходящую через фильтр. Под микроскопом такой осадок имеет вид мелких округленных зерен.

Реакции, основанные на осаждении того или иного иона в качественном анализе, имеют целью обнаружение соответствующего иона или отделение одного или нескольких ионов от других, содержащихся



в растворе. При обнаружении нет необходимости, чтобы реакция прошла полностью со всем взятым количеством анализируемого вещества. Часто достаточно одной капли реактива, чтобы зафиксировать присутствие или отсутствие определяемого иона. При разделении, напротив, необходимо, чтобы реакция прошла полностью.

Прежде чем прибавлять необходимое количество реактива для полного отделения одних ионов от других, рекомендуется убедиться в присутствии отделяемых ионов. Для этого к 2—3 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель реактива. Только убедившись, что данный реактив действительно вызывает выпадение осадка, его прибавляют к анализируемому раствору в необходимом для полного осаждения объеме.

Обычно осаждение проводят из горячих растворов, так как повышение температуры способствует укрупнению осадков. Такие осадки легко отделяются при фильтровании или центрифугировании и хорошо промываются. Однако не следует доводить анализируемый раствор до кипения, так как добавление осадителя к кипящему раствору может вызвать разбрызгивание и потерю вещества. Раствор осадителя прибавляют медленно при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. При образовании студенистых осадков все количество осадителя лучше прибавлять сразу.

Обычно при осаждении анализируемый раствор (2—3 мл) помещают в пробирку для центрифугирования или в стакан. Ознакомившись предварительно с условиями проведения реакции осаждения, создают соответствующую среду (кислую, щелочную или нейтральную) и температуру. Реакцию среды проверяют индикаторной бумагой, для чего бумагу помещают на чистое часовое стекло, перемешивают стеклянной палочкой анализируемый раствор и затем прикасаются кончиком палочки к индикаторной бумаге. Создав соответствующую среду, пробирку с раствором при необходимости осторожно нагревают, погружая ее в кипящую водяную баню на 10—15 мин. Затем при непрерывном помешивании приливают осадитель.

Осадитель следует добавлять в избытке. Для достижения полноты осаждения проводят соответствующую пробу.

**Центрифугирование.** Осадок от раствора при полумикроанализе чаще всего отделяют центрифугированием.

При работе с центрифугой необходимо придерживаться следующих правил.

1. Для центрифугирования применяют одинаковые по размеру и форме пробирки.
2. Жидкости наливают в пробирку столько, чтобы уровень ее был на 6—8 мм ниже края, это устраняет попадание жидкости в гильзу центрифуги.
3. Противоположные гильзы центрифуги должны быть равномерно нагружены. Для этого извлекают из пробирки стеклянную палочку (ее перемешивают раствор) и подбирают другую пробирку, одинако-

вую по весу с первой. Обе пробирки берут в левую руку и в пустую пробирку наливают столько воды, чтобы уровень жидкостей в обеих пробирках был примерно одинаковым.

При неравномерной нагрузке гильз центрифуга начинает издавать характерные ударные звуки во время работы.

4. Помещают пробирки в две противоположные гильзы и центрифугируют: сначала закрывают крышку, включают в сеть и затем тумблер на панели центрифуги.

5. По окончании центрифугирования выключают тумблер на панели. После окончательной остановки центрифуги открывают крышку и вынимают пробирки.

6. Центрифугу нельзя оставлять во время работы без наблюдения. Если обнаружится необычный звук, вибрация центрифуги или сильное нагревание ее, необходимо немедленно выключить ток. Необычный звук может быть вызван разбитой пробиркой, вибрация указывает на неравномерную нагрузку гильз.

Если во время центрифугирования разобьется пробирка, надо изъять гильзу, освободить ее от осколков стекла, тщательно промыть водой и насухо протереть.

Продолжительность центрифугирования зависит от характера осадка. Кристаллические осадки выпадают на дно пробирки быстро, поэтому их центрифугирование продолжается 0,5—1,5 мин при скорости вращения около 1000 об/мин. Аморфные осадки осаждаются медленно, их центрифугируют в течение 2—3 мин, скорость вращения доводят до 2000 об/мин. После центрифугирования весь осадок собирается на дне пробирки, раствор над ним становится прозрачным. Этот раствор называют *центрифугатом*.

Некоторые осадки при центрифугировании всплывают на поверхность жидкости или очень медленно оседают; их отфильтровывают через маленький фильтр.

**Проба на полноту осаждения.** После центрифугирования, не сливая прозрачного раствора, осторожно приливают по стенкам пробирки несколько капель реактива-осадителя, наблюдая за местом падения капли. Если в этом месте муть не появляется, полноту осаждения считают достигнутой.

Полноту осаждения устанавливают также по определению приблизительной концентрации ионов водорода, т. е. кислотности или щелочности раствора, например при осаждении гидроксидов тяжелых металлов щелочью. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и после ее отстаивания палочкой наносят каплю прозрачной жидкости на лакмусовую бумагу, по ее окраске делают вывод об избытке прибавляемого реактива, т. е. о полноте осаждения.

**Отделение раствора от осадка.** При центрифугировании осадок настолько уплотняется на дне пробирки, что прозрачный раствор над ним (центрифугат) можно легко почти полностью слить. Такой процесс называется *декантацией*. Можно отделить центрифугат от осадка



и другим способом. Пробирку с осадком держат левой рукой в наклонном положении, большим и указательным пальцами правой руки сжимают резиновую трубку капиллярной пипетки для удаления из нее воздуха. Затем конец пипетки погружают в пробирку, чтобы он был ниже поверхности жидкости (рис. 2.49). По мере того как давление на резиновую трубку медленно ослабляют и жидкость в пипетке поднимается, капилляр опускают в пробирку все глубже — до наполнения пипетки. Приближая капилляр ко дну пробирки, следят за тем, чтобы он не коснулся осадка и не взмутит его. Раствор из пипетки сливают в чистую пробирку.



Рис. 2.49. Отделение раствора центрифугата от осадка

**Декантация и фильтрование.** Для фильтрования применяют стеклянные воронки, имеющие форму правильного конуса (с углом  $60^\circ$ ), с отходящей стеклянной трубкой длиной немного более высоты конуса. Размеры воронки могут быть различными; чаще применяют воронки с верхним диаметром 5—6 см. Фильтруют через бумажные фильтры. Если нет фильтров, то из фильтровальной бумаги делают простые или складчатые фильтры. Для приготовления простого фильтра кусок фильтровальной бумаги складывают сначала вдвое, затем перегибают еще раз, как показано на рис. 2.50, отрезают ножницами так, чтобы образовалась четверть окружности.

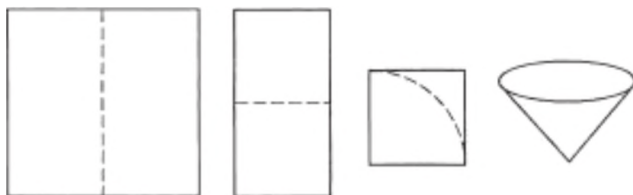


Рис. 2.50. Складывание простого фильтра

Для изготовления складчатого фильтра (рис. 2.51) квадратный листок фильтровальной бумаги требуемого размера складывают вначале пополам, затем вчетверо и обрезают ножницами, как при приготовлении простого фильтра (1, 2 и 3). Развертывают фильтр (4) и правую четверть его сгибают пополам внутрь (5), отгибают верхнюю

$1/8$  часть (6) и снова складывают ее пополам внутрь (7); наконец, полученную  $1/16$  долю фильтра снова складывают пополам наружу (8).

После этого по размеру полученной доли ( $1/32$  фильтра) складывают гармошкой весь фильтр (9, 10), разворачивают его и помещают в воронку. Складки фильтра не должны подходить вплотную к его центру, иначе фильтровальная бумага в центре фильтра прорывается.

Вложив аккуратно сложенный фильтр в воронку, расправляют его и, смочив водой, плотно прижимают большим пальцем правой руки к стенкам воронки так, чтобы между стеклом и бумагой не оставались пузырьки воздуха. При этом края помещенного в воронку фильтра должны быть ниже верхнего края воронки на 5—7 мм. Для проверки правильности работы фильтра заполняют его почти до краев дистиллированной водой. Вода должна стекать быстро тонкой струей, полностью заполняя трубку воронки (без пузырьков воздуха). Если вода капает медленно, необходимо сменить фильтр.

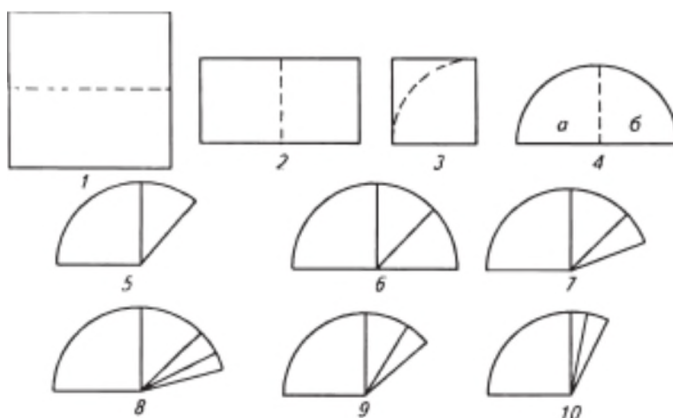


Рис. 2.51. Изготовление складчатого фильтра

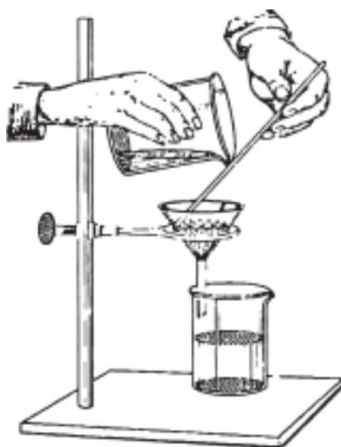


Рис. 2.52. Фильтрация

Воронку с хорошо пригнанным фильтром помещают в кольцо штатива, под которое подставлена пробирка или стакан для сбора фильтрата (рис. 2.52).

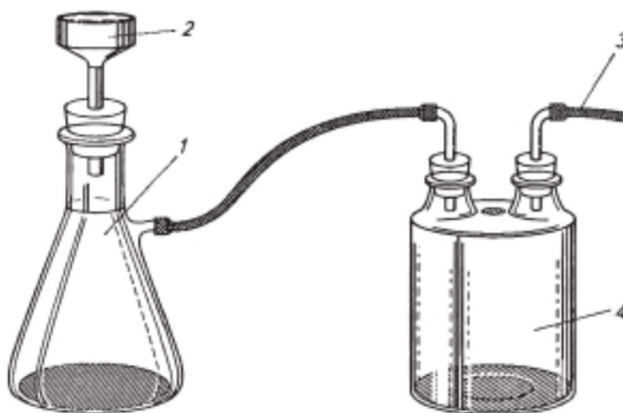
Затем приступают к декантации.

Для этого осторожно, стараясь не взмучивать осадок, сливают прозрачную жидкость. Никогда не следует заполнять фильтр до самых краев, уровень жидкости в фильтре должен быть на 3—5 мм ниже края бумаги. Закончив декантацию, для полного отделения жидкой фазы от твердой проводят фильтрование. Осадок смывают в воронку струей воды из промывалки и дают жидкости стечь через фильтр.

**Фильтрование под вакуумом (при пониженном давлении).** Когда фильтрование нужно провести быстро, его проводят под вакуумом. Для этого собирают прибор (рис. 2.53), состоящий из фарфоровой воронки Бюхнера, колбы Бунзена для фильтрования, предохранительной склянки и водоструйного вакуум-насоса, который можно заменить любым другим вакуум-насосом. Размер фарфоровой воронки Бюхнера должен соответствовать количеству осадка, но не жидкости. Чем больше осадка, тем крупнее должна быть воронка Бюхнера, и наоборот.

Колбу вакуумной резиновой трубкой соединяют с предохранительной (промывной) склянкой, эту склянку — с вакуум-насосом или с общей вакуумной линией, если она имеется в лаборатории. Предохранительной склянкой следует пользоваться всегда, так как она предупреждает перебрасывание воды из водоструйного насоса в колбу Бунзена. Если вода начинает поступать в склянку, то колбу отсоединяют и соединяют их вновь только после того, как из предохранительной склянки будет удалена вся вода.

На сетчатое дно воронки Бюхнера помещают предварительно вырезанные два кружка фильтровальной бумаги. Нижний фильтр должен закрывать сетчатое дно и не доходить до стенки воронки на 1—2 мм, второй (верхний) должен быть немного (на 3—4 мм) больше нижнего.



**Рис. 2.53. Прибор для фильтрования под вакуумом:**

1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера; 3 — подсоединение к вакуум-насосу;  
4 — предохранительная склянка

## 2.5. Способы экстрагирования

Экстрагирование (извлечение) — процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей.

Различают несколько способов экстрагирования:

- 1) холодное экстрагирование водой или водными растворами и органическими растворителями;
- 2) горячее экстрагирование теми же жидкостями;
- 3) экстрагирование расплавами твердых органических веществ.

Экстрагирование можно проводить с применением простых приспособлений (стаканов, делительных воронок) и более сложных аппаратов, из которых в химических лабораториях наибольшее распространение получили аппараты Сокслета.

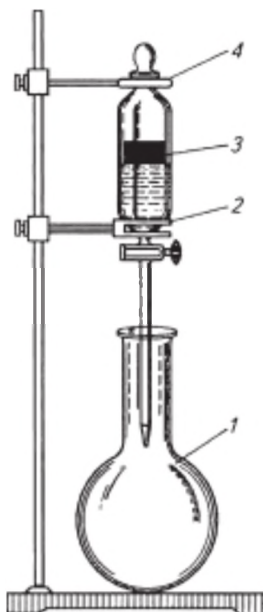
**Экстрагирование водой.** Самый простой прием экстрагирования водой следующий: твердое вещество, которое нужно экстрагировать, предварительно хорошо измельчают, помещают в стакан и заливают холодной, теплой или горячей водой, что зависит от свойств растворяемого вещества. Массу перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на некоторое время, чтобы дать осесть мути. Когда жидкость над осадком станет прозрачной, ее осторожно сливают по стеклянной палочке. Оставшуюся на дне стакана массу снова заливают водой, перемешивают, дают отстояться и сливают жидкость. Экстрагирование повторяют до тех пор, пока не будет закончено извлечение определяемого вещества. Это можно установить по исчезновению окраски водной вытяжки, если экстрагируемое вещество окрашено, или проверив пробу последней вытяжки по характерной реакции.

Вместо воды иногда применяют растворы щелочей или кислот, если извлекаемое вещество растворяется в них.

**Экстрагирование органическими растворителями.** Для извлечения из водного раствора растворенного вещества применяют органические растворители. Делительную воронку (рис. 2.54) укрепляют в двух кольцах штатива. Нижнее кольцо должно быть таким, чтобы в него входила только сливная часть воронки с краном, а сама воронка только бы опиралась на него. Верхнее кольцо должно быть такого размера, чтобы через него проходила воронка. Назначение этого кольца — поддерживать воронку в вертикальном положении. Верхнее кольцо можно заменить малой лапкой, в которой укрепляют горло воронки.

Сливной кран воронки аккуратно смазывают подходящей смазкой, чтобы он легко поворачивался, и проверяют, закрыт ли кран. Затем вынимают пробку из горла и помещают в него стеклянную воронку. Через воронку наливают анализируемую жидкость на половину объема делительной воронки и на четверть объема — органический растворитель. Воронку закрывают пробкой и вынимают из штатива, придерживая правой рукой пробку, левой — кран делительной воронки, плавными движениями переворачивают ее в течение 15—20 мин, после чего воронку снова укрепляют в штативе. Иногда внутри воронки созда-

ется давление, что наблюдается при применении низкокипящих органических растворителей. Для снятия этого давления в то время, когда воронка перевернута и конец ее с краном находится наверху, осторожно открывают кран, потом закрывают его и продолжают экстрагирование.



**Рис. 2.54. Экстрагирование в делительной воронке:**

1 — приемник; 2 — кольцо; 3 — делительная воронка; 4 — держатель

Если плотность органического растворителя больше плотности водного раствора, при отстаивании он собирается внизу делительной воронки. Если плотность растворителя меньше плотности воды, растворитель собирается над водным слоем. Удобнее применять более тяжелые растворители. После окончания экстрагирования жидкости, находящейся в воронке, дают некоторое время отстояться. При отстаивании должно произойти четкое разделение слоев растворителя и водного раствора. После этого проводят разделение жидкостей, поместив под сливную часть воронки колбу (стакан) и поворачивая спускной кран так, чтобы жидкость медленно вытекала (пробку из воронки вынимают).

## 2.6. Перегонка

Перегонка (дистилляция) является одним из способов очистки с целью получения химически чистого вещества или для разделения веществ.

Различают три способа перегонки:

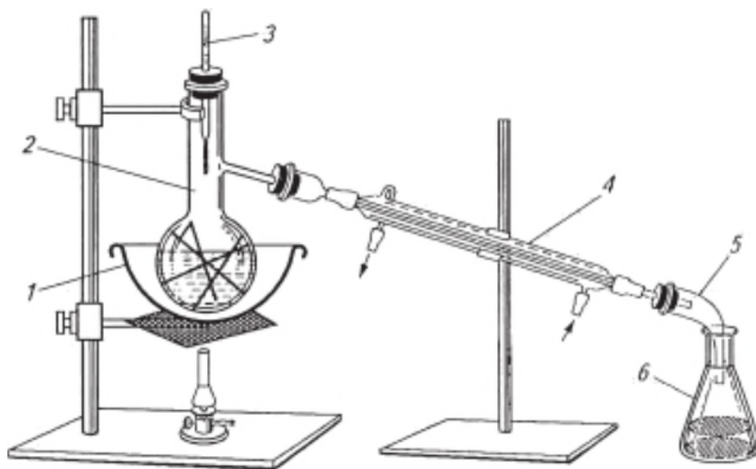
- 1) при обычном давлении;
- 2) при пониженном давлении (вакуум-перегонка);
- 3) с водяным паром.

**Перегонка при обычном давлении.** Перегонку при обычном (атмосферном) давлении проводят, если жидкость выдерживает нагревание без разложения, т. е. если она термически устойчива при температуре кипения. Этим способом пользуются для получения дистиллированной воды и бидистиллята.

Для перегонки собирают прибор (рис. 2.55), состоящий из колбы Вюрца, прямого холодильника и приемника. Кроме того, нужен термометр, рассчитанный на соответствующую температуру.

К колбе Вюрца подбирают резиновую или корковую (из коры пробкового дуба) пробку, в зависимости от того, что будут перегонять. В пробке просверливают отверстие для термометра.

Пробку с термометром помещают в колбу Вюрца так, чтобы шарик термометра находился напротив пароотводной трубки или немного ниже ее, посредине горлышка колбы (не касался стенок). Затем подбирают пробку к трубке холодильника, применяемого для охлаждения паров перегоняемой жидкости. В пробке просверливают отверстие для пароотводной трубки колбы Вюрца. Трубка колбы должна входить в холодильную трубку не менее чем на 5—6 см, почти доходя до ее узкой части. Приемниками для дистиллята могут служить конические колбы, стаканы и другие сосуды.



**Рис. 2.55. Прибор для перегонки при обычном давлении:**

1 — водяная баня; 2 — колба Вюрца; 3 — термометр; 4 — холодильник;  
5 — аллонж; 6 — приемник

Иногда, особенно при перегонке органических жидкостей с низкой температурой кипения, на конце холодильной трубки (на пробке) укрепляют аллонж, узкий конец которого опускают в приемник. Конец холодильника должен входить в аллонж не менее чем на 5 см. Иногда пробку подбирают и к приемнику. В этой пробке также просверливают отверстие для узкого конца аллонжа.

Когда все части прибора для перегонки подготовлены, их следует хорошо промыть, высушить и затем собрать. Для этого берут два шта-

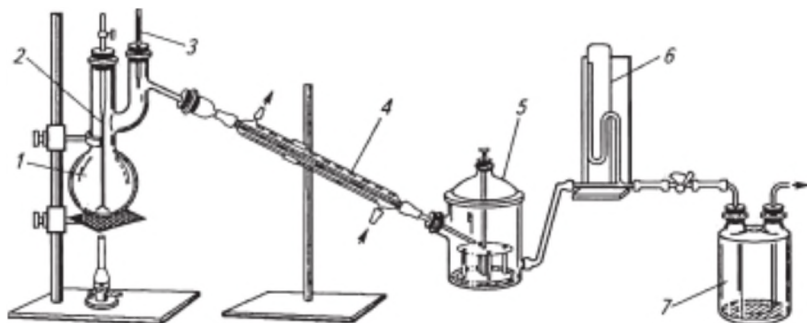


тива, в одном из которых укрепляют колбу Вюрца, в другом — холодильник. Холодильник крепят на штативе при помощи большой лапки. Пароотводную трубку колбы Вюрца надежно соединяют с холодильником. Затем впускают воду с того конца холодильника, который расположен около приемника, выпускают — через отросток, находящийся на противоположном конце, около того места, где в холодильник входит пароотводная трубка колбы Вюрца.

Когда колба Вюрца закреплена, вынимают пробку с термометром, вместо нее вставляют воронку с длинным концом так, чтобы он опустился ниже пароотводной трубки. Через эту воронку в колбу наливают жидкость, которую нужно перегнать. Колбу заполняют так, чтобы жидкость занимала не больше  $2/3$  ее емкости. Затем воронку вынимают, а термометр возвращают на место. Колбу с жидкостью обычно нагревают на водяной или масляной бане, электроплитке, реже — под пламенем газовой горелки.

**Перегонка при пониженном давлении (вакуум-перегонка).** Если жидкость, подлежащая перегонке, в обычных условиях не выдерживает нагревания до сравнительно высокой температуры или до температуры ее кипения, применяют перегонку при пониженном давлении или вакуум-перегонку.

Установка для перегонки под вакуумом более сложна, чем для перегонки в обычных условиях. Прибор для вакуум-перегонки (рис. 2.56) состоит из колбы Клайзена или Арбузова, прямого холодильника (Либиха), приемников, манометра, предохранительной склянки и водоструйного насоса. К колбе Клайзена или Арбузова подбирают пробки к горлу и к пароотводной трубке, вставляемой в холодильник. После этого части прибора тщательно промывают. В прямое колено горла колбы помещают капилляр, доходящий почти до дна колбы. В изогнутое колено, на котором имеется пароотводная трубка, вставляют на пробке термометр с соблюдением требований, описанных выше.



**Рис. 2.56. Прибор для перегонки при пониженном давлении (вакуум-перегонка):**

- 1 — колба Клайзена или Арбузова; 2 — капилляр; 3 — термометр;  
4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — манометр;  
7 — предохранительная склянка



Пароотводную трубку пробкой подсоединяют к холодильнику, который, в свою очередь, соединен с приемником. Приемник трехходовым краном соединяют с водоструйным или другим вакуум-насосом через предохранительную склянку, в систему также включают ртутный манометр для измерения остаточного давления в приборе.

Основным требованием при сборке прибора для вакуум-перегонки является плотность мест соединения. Пробки должны быть тщательно подогнаны, чтобы после включения вакуум-насоса в местах соединений не происходило просачивания воздуха. Для этого места соединения частей прибора уплотняют нанесением вакуум-замазки (вакуумный жир), густого слоя вазелина, лака из ацетатцеллюлозы или нитроцеллюлозы. Во время перегонки необходимо следить за работой водоструйного насоса. После того как вакуум-перегонка закончена, прекращают нагревание, отсоединяют прибор от вакуум-насоса, дают остыть, прекращают подачу воды в холодильник.

## 2.7. Очистка химической посуды

Химическая посуда, применяемая при аналитических работах, должна быть чистой.

Посуду следует вымыть тотчас после работы. Для лучшего и более быстрого промывания посуды иногда применяют горячий мыльный раствор. Для его приготовления небольшие кусочки мыла растворяют в горячей воде. Для мытья посуды применяют различные моющие средства: 10—15 %-ные растворы соды, фосфата натрия.

Внутреннюю поверхность сосуда смачивают небольшим количеством теплой моющей жидкости. Затем сосуд промывают 6—7 раз водопроводной водой для удаления следов моющей жидкости.

Если на стенках сосуда остаются твердые частицы, не поддающиеся удалению моющими жидкостями, то внутрь сосуда помещают обрезки бумаги, наливают теплую воду и взбалтывают.

Посуда считается вымытой достаточно чисто, если после выливания из нее воды внутренние стенки сосуда равномерно смачиваются и на них не остается отдельных капель. Вымытый сосуд, опрокинутый вверх дном, должен казаться сухим, при этом с внешней стороны его предварительно насухо протирают.

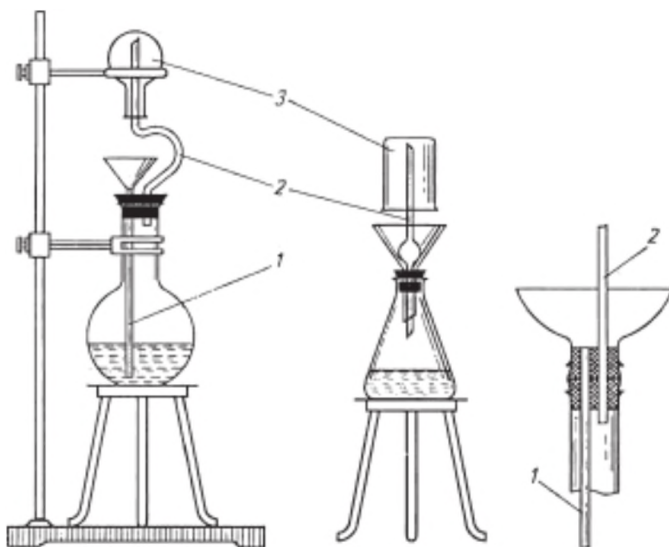
После промывания сосуда водопроводной водой его ополаскивают 2—3 раза небольшим количеством дистиллированной воды.

Если после ополаскивания на стенках посуды остаются капли, это значит, что посуда вымыта плохо. Тогда применяют другие способы мытья, описанные ниже.

**Пропаривание.** Особенно чистая посуда получается, если ее пропарить или «вымыть» паром. Для этого применяют специальные приспособления, аналогичные показанным на рис. 2.57. Для пропаривания посуды на этих приспособлениях струю пара, образующегося в колбе

при кипячении воды, направляют на внутренние стенки отмываемых сосудов. Пар пропускают не менее 1 ч. Затем посуду охлаждают и сушат, не переворачивая ее.

**Химические методы очистки посуды.** В качестве веществ, способных энергично воздействовать на загрязнения, особенно органического происхождения, применяют: окислители, концентрированные растворы минеральных кислот (серная или хлороводородная), а также щелочей (гидроксиды натрия и калия).



**Рис. 2.57. Приспособления для пропаривания химической посуды:**

1 — трубка для стока конденсированной воды; 2 — трубка для пара;  
3 — очищаемый сосуд

**Окислители.** Азотная кислота и растворы некоторых солей обладают окислительными свойствами, особенно в кислой среде (дихромат калия, перманганат калия и др.).

Окислители применяют только тогда, когда другие способы мытья посуды неэффективны.

**Концентрированная азотная кислота.** Она хорошо окисляет многие органические и неорганические соединения. При мытье азотной кислотой следует соблюдать осторожность, так как она сильно действует на кожу рук, одежду и обувь, разрушая их.

**Хромовая смесь.** Это 5 %-ный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте. В посуду, предварительно промытую водой, наливают хромовую смесь до 1/4 емкости посуды и, осторожно поворачивая ее, медленно промывают внутренние стенки. Затем, медленно поворачивая посуду, хромовую смесь выливают в банку, где она хранится. После этого посуде дают постоять 2—3 мин и моют ее водой. Иногда обработку хромовой смесью повторяют несколько раз, пока посуда не будет хорошо вымыта. Чтобы ускорить процесс, применяют

хромовую смесь, подогретую до 40—50 °С. Раствор хромовой смеси можно использовать много раз, пока он не изменит окраску на зеленую. Следует избегать попадания в хромовую смесь спиртов.

Обращаться с хромовой смесью нужно очень осторожно.

**Раствор перманганата калия.** Для мытья посуды применяют 4—5 %-ный раствор перманганата калия, подкисленный 2 М серной кислотой и слегка подогретый. Иногда обработку посуды проводят щелочным раствором этой соли. Тогда на стенках остается бурый налет, который удаляют, ополаскивая посуду раствором соли Мора или  $\text{FeSO}_4$ , после чего промывают водой. При обращении с подкисленными растворами перманганата калия нужно быть очень осторожным.

**Окисляющая смесь.** Для приготовления смеси берут раствор хлороводородной (или уксусной) кислоты и 3—6 %-ный раствор пероксида водорода в одинаковых объемах. Можно применять как разбавленную, так и концентрированную кислоту. Смесь действует очень энергично, особенно при небольшом нагревании, и менее опасна, чем хромовая смесь.

**Мытье органическими растворителями.** Если посуда загрязнена смолой или нерастворимыми в воде органическими веществами, для удаления загрязнения можно применять органические растворители, такие как спирт, эфир, бензин, бензол, дихлорэтан и т. п. Выбор растворителя зависит от свойств загрязняющего вещества и его способности растворяться в том или ином органическом растворителе.

## 2.8. Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории

При проведении анализов приходится работать с вредными для здоровья веществами, нагревательными приборами, а также с хрупкой стеклянной посудой и приборами. Во избежание несчастных случаев (пожаров, ожогов, отравления, порезов) студент должен хорошо знать и строго соблюдать правила работы и техники безопасности в лаборатории.

1. При проведении всех работ в лаборатории обращают особое внимание на чистоту и порядок рабочего места. Поверхность лабораторного стола должна быть чистой, сухой и всегда иметь опрятный вид. Случайно пролитую жидкость следует немедленно вытереть мокрой тряпкой, затем вымыть стол водой и протереть насухо. Рабочее место нельзя загромождать посторонними предметами.

2. В лаборатории следует руководствоваться установленным определенным порядком расположения всех приборов, посуды и реактивов. После работы они должны быть помещены на свои места.

3. Особенно тщательно необходимо следить за тем, чтобы реактивы не загрязнялись посторонними веществами.

Пробки от склянок с реактивами следует помещать на стол обязательно нижним концом вверх. Склянку нельзя оставлять открытой на продолжительный срок. Недопустимо менять местами пробки от склянок.

Если почему-либо отлитый реактив не используется, его ни в коем случае нельзя выливать обратно.

Надо научиться работать с минимальным количеством вещества. При полумикрохимическом методе в качественном анализе для опыта следует брать не больше 3—5 капель раствора. Этого правила придерживаются для экономии не только реактивов, но и времени.

4. В раковины нельзя сливать осадки, выбрасывать использованные фильтры, битое стекло, обрывки бумаги, сожженные спички и другие отходы; их выбрасывают в специально предназначенные банки. Запрещается выливать в раковину концентрированные кислоты, щелочи и растворы соединений ртути. Их следует сливать в предназначенные для этой цели стеклянные банки.

5. При зажигании газовой горелки следят за тем, чтобы пламя не проскочило внутрь. Если пламя проскочит внутрь горелки, необходимо немедленно закрыть кран и только после остывания горелки можно ее зажечь вновь, уменьшив предварительно зазор, через который поступает воздух.

6. Все реакции, при которых выделяются дым или газы, проводят в вытяжном шкафу. Нагревание ведут на электрической плитке с закрытой спиралью или на водяной бане.

7. Все нагревательные приборы и электропровода должны быть в полной исправности. Временная электропроводка в лаборатории не допускается.

Нельзя оставлять включенные нагревательные приборы без присмотра.

8. Противопожарные средства должны быть размещены на видном месте так, чтобы при надобности их легко можно было привести в действие.

9. Результаты каждого опыта непосредственно после его выполнения записывают в специальную тетрадь — журнал лабораторных работ. В тетрадь заносят следующие данные:

- 1) название исходного вещества;
- 2) название применяемого реактива;
- 3) уравнения реакций;
- 4) внешний эффект реакции: наличие осадка, его характер (кристаллический или аморфный), растворимость в воде, кислотах и щелочах; изменение окраски раствора, свойства выделяющегося газа (цвет, запах и др.).

Осадки нельзя оставлять до следующего занятия.

Если какой-либо осадок или центрифугат в процессе анализа приходится оставлять хотя бы на время, то на сосуд следует наклеить этикетку с отчетливой надписью о его содержимом.

## Контрольные вопросы и задания

1. Составьте перечень химической посуды и оборудования, необходимого для проведения качественного анализа.
2. В каких аналитических операциях применяют платиновую посуду? Каковы правила пользования ею?
3. Перечислите виды воронок, применяемых в химической лаборатории. Каково их назначение?
4. Составьте перечень посуды, необходимой для перегонки при обычном давлении, и схему сборки прибора для получения дистиллированной воды.
5. Перечислите виды холодильников, применяемых в химической лаборатории, укажите их особенности и области применения.
6. Составьте перечень измерительной посуды, применяемой в количественном анализе, укажите область применения.
7. Какие нагревательные приборы используются в аналитической лаборатории, для каких операций?
8. В чем различие между теххимическими и аналитическими весами? Каковы правила взвешивания?
9. Приведите краткую характеристику операций: осаждение, центрифугирование, проверка на полноту осаждения.
10. Что такое декантация, фильтрование? Перечислите виды фильтрования, необходимое оборудование, посуду, способы подготовки фильтров.
11. Укажите способы экстрагирования, необходимое оборудование и посуду.
12. Какие методы очистки посуды применяются в химической лаборатории? Укажите вещества-окислители, наиболее широко используемые в этих целях.
13. Перечислите основные правила работы в аналитической лаборатории.

## Глава 3

# ПРОБООТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

При выполнении анализа стремятся к получению результата с минимальной погрешностью, которая во многом зависит от правильного отбора пробы и ее подготовки к анализу.

Для минимизации погрешностей на этих стадиях студент должен уметь:

- правильно отобрать точечные пробы, составить генеральную, подготовить среднюю и лабораторную пробы;
- провести без потерь и загрязнений операции разложения проб различными методами;
- выбрать метод разделения и концентрирования для анализируемой пробы.

### 3.1. Виды проб

При выполнении анализа проводят ряд последовательных операций, в результате получают достоверные данные по качественному и количественному составу пробы.

Любое аналитическое определение включает четыре основных этапа: пробоотбор, пробоподготовку, анализ и обработку данных.

Комплекс операций при пробоотборе и пробоподготовке называется опробованием.

**Пробоотбор** — операция, при которой происходит отбор достаточного количества представительной части анализируемого материала (пробы), состав и свойства которой идентичны составу и свойствам объекта анализа в целом.

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (почва, зерно, сено, удобрения и другое), начинают с составления *генеральной* (первичной, начальной, общей, исходной) пробы. Генеральную пробу, характеризующую данную партию объекта анализа, получают объединением необходимого числа точечных (разовых, частных, единичных) проб.

**Точечная проба** — часть партии (например, почвы), которую отбирают за один прием из разных точек партии или из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Это наиболее трудоемкая и сложная часть пробоотбора. Объединенные точечные пробы состав-



ляют генеральную пробу, которая всегда бывает значительной (десятки и даже сотни килограммов или 2—3 % от общего количества анализируемого материала). Генеральную пробу подвергают разделке (дроблению, перемешиванию, сокращению) по определенным правилам. Разделка пробы может проводиться в несколько циклов, при которых получают *промежуточные средние* (частичные) пробы. Циклы разделки повторяют до тех пор, пока не будет получена *готовая проба* (сокращенная, товарная).

Для измельчения проб применяют разнообразные инструменты и механизмы. Сокращают пробы с применением особых приспособлений — делителей. В настоящее время разработаны многоступенчатые полностью автоматизированные высокопроизводительные агрегаты, снабженные устройствами для одновременного отбора, измельчения и сокращения проб сыпучих материалов.

**Готовая проба** — сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа. В зависимости от вида анализа масса готовой пробы различна (в среднем от 0,5 до 2 кг).

Путем сокращения готовой пробы получают *лабораторную* (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний, и *контрольную* (арбитражную, резервную) пробу, которую хранят для возможного проведения повторных испытаний.

Готовую пробу помещают в два чистых и сухих герметично закрывающихся сосуда (лабораторная и контрольная пробы). Каждый сосуд с пробой маркируют, т. е. указывают на этикетке (бланке) наименование материала (продукта), его вид, место взятия пробы, номер партии, дату отбора пробы, фамилию и подпись пробоотборщика. Сосуды с пробами пломбируют и хранят в условиях, исключающих воздействие света, влаги, кислорода, диоксида углерода, которые могут вызвать изменения в пробе.

Биологические материалы (кровь, ткани и др.) хранят в холодильнике, устанавливают срок годности пробы, анализируя ее периодически в течение определенного времени и наблюдая за изменением состава.

При хранении проб воды и растворов может происходить сорбция компонентов пробы стенками сосуда из-за протекающих в растворе гидролиза и образования нерастворимых соединений. Для предупреждения порчи проб применяют различные способы консервации (подкисление, добавление комплексообразующих веществ и др.).

Из лабораторной пробы готовят *аналитическую пробу* в количестве, достаточном для выполнения определений всех контролируемых компонентов, например анализ почвы на содержание фосфатов, нитратов, гумуса, калия, кислотности, тяжелых металлов.

Подготовка аналитической пробы твердых веществ включает следующие операции:

- 1) подсушивание в сушильном шкафу при  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 3 ч;



2) измельчение до размера частиц, предусматриваемого методикой анализа;

3) перемешивание и сокращение пробы до массы, необходимой при данном методе анализа.

Измельчение проводят в стальной, фарфоровой, яшмовой или агатовой ступке с последующим просеиванием порошка через набор сит с постепенно уменьшающимися размерами отверстий. Степень измельчения пробы имеет большое значение для полноты ее вскрытия (растворения, сплавления, экстрагирования, разложения пробы). Обычно конечный размер частиц аналитической пробы составляет 0,05—0,08 мм.

После измельчения лабораторной пробы ее сокращают методом **квадратования**. Пробу высыпают на плотную бумагу, тщательно перемешивают и равномерно распределяют на бумаге в виде квадрата, который делят взаимно перпендикулярными линиями на равные квадраты со стороной 50 мм, после чего из середины квадратов отбирают плоским шпателем в шахматном порядке порции по всей глубине слоя (рис. 3.1).



**Рис. 3.1. Сокращение лабораторной пробы методом квадратования**

Полученную аналитическую пробу помещают в герметичную упаковку (бюкс, стеклянную банку с притертой пробкой) и маркируют. Перед взятием аналитической навески пробу хорошо перемешивают встряхиванием сосуда и отбирают навеску небольшим шпателем из 2—3 мест сосуда, в том числе и со дна.

При проведении пробоотбора составляют рабочий план, куда записывают сведения о массе генеральной пробы, виде отбора, количестве точечных проб, а также методику пробоподготовки, максимальный размер частиц в аналитической пробе, упаковку проб для анализа, влажность и другие необходимые сведения.

### **3.2. Пробоотбор воды**

В системе охраны природы и здоровья человека проблема контроля качества воды занимает особое место. Пробоотбор воды — важная стадия анализа, от которой зависит правильность аналитической оценки качества воды.

Воды, подлежащие анализу, условно можно разделить на следующие виды:

- 1) подземные (ключевые, колодезные);
- 2) поверхностные (речные, озерные, болотные, морские);
- 3) сточные (бытовые, промышленные, атмосферные);
- 4) водопроводные (питьевая вода).

Условия отбора проб разнообразны и регламентируются государственными и международными стандартами.

Международной организацией по стандартизации (ИСО) установлены три вида отбора проб воды:

- 1) разовый — пробу отбирают один раз в определенном месте;
- 2) периодический — пробы отбирают через определенные промежутки времени (через 1—3 ч в течение суток, один раз в сутки, один раз в месяц и т. д.);
- 3) регулярный — пробы отбирают систематически в строго определенное время, это наиболее точный вид отбора проб текущей воды (речной, водопроводной).

Применяя эти виды отбора, получают простые или смешанные пробы.

**Простая проба** характеризует состав воды в данный момент времени в фиксированном месте, ее получают однократным отбором требуемого количества воды.

**Смешанная проба** характеризует средний состав анализируемой воды. Ее получают смешиванием простых проб, взятых одновременно в разных местах или в одном месте через определенные промежутки времени. Отбирать смешанную пробу за период больше одних суток не рекомендуется.

При отборе проб поверхностных и подземных вод необходимо тщательное обследование окружающей местности: изгибы реки, притоки, глухие рукава и т. д. Пробу отбирают на глубине 20—30 см от поверхности.

Стоячие воды (озера, пруды и т. д.) неоднородны по составу в различных местах, поэтому пробы отбирают из различных мест и с разных глубин.

Сточные воды отличаются непостоянным составом, зависящим от технологии производства. Поэтому место для отбора проб выбирают только после подробного ознакомления с технологией производства, схемой коммуникаций. Если сточные воды отводятся в водный объект, то пробы отбирают вблизи их выпуска в водоем.

Пробы питьевой воды отбирают перед поступлением в распределительную сеть, а также в самой сети после спуска воды в течение 15 мин при полностью открытом кране.

При определении содержания тяжелых металлов пробу отбирают сразу после открытия крана.

Объем пробы, который необходимо отобрать для анализа, зависит от числа определяемых компонентов (от 1 до 10 л).

Устройства для отбора проб воды называют *батометрами*. В качестве пробоотборных емкостей применяют химически стойкие к исследуемой воде стеклянные, фарфоровые и пластиковые сосуды с притертыми или завинчивающимися пробками. Основным правилом при взятии проб воды является чистота сосуда и пробки: стеклянную посуду моют и обезжиривают хромовой смесью, затем тщательно отмывают дистиллированной водой и пропаривают водяным паром.

Вода должна быть проанализирована в день отбора, так как многие показатели могут измениться при хранении. Быстро меняются температура, кислотность, улетучиваются или могут появиться газы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), поэтому эти показатели определяют в месте отбора проб.

В пробе могут протекать различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов. Эти процессы ведут к окислению или восстановлению некоторых компонентов пробы: нитраты восстанавливаются до нитритов, происходит окисление сульфидов, сульфитов железа(II), изменяются цвет, запах, вкус, мутность. Некоторые растворенные соединения тяжелых металлов (Cu, Cd, Al, Mn, Cr, Zn), фосфаты, органические соединения могут сорбироваться на стенках сосудов, или из стекла возможно выщелачивание бора, силикатов натрия и калия.

Поэтому следует принимать все меры для того, чтобы сократить время между отбором пробы и анализом (не более 12 ч после отбора пробы). Если это невозможно, то пробу консервируют. Универсального консервирующего вещества не существует. Невозможно консервировать остаточный озон, хлор, pH, вкус, запах, цветность, мутность, общую жесткость, хлориды, нитраты, фториды, сульфаты, взвешенные вещества, жирные кислоты, сахара.

Законсервированы могут быть соединения таких компонентов, как:

- 1) Al, As, Cu, Sb — добавлением концентрированной хлороводородной кислоты;
- 2) Fe, Be, Mo, Se, Cd, Co, Mn, Sr, Ni, Hg, Pb, Ag, Cr (общее содержание) — добавлением концентрированной азотной кислоты;
- 3) аммиак и ионы аммония — добавлением серной кислоты;
- 4) цианиды и фенолы — добавлением гидроксидов натрия или калия;
- 5) нефтепродукты, нитриты, фосфаты — добавлением хлороформа;
- 6) сульфаты — добавлением гидроксида натрия и глицерина.

Объем консерванта составляет 3 мл/л пробы.

Консервированные пробы анализируют не позднее чем через 3 суток после отбора пробы.

К каждой пробе составляется сопроводительный документ, в котором указывают: номер тары; вид воды; место отбора пробы; дату и время отбора пробы; способ отбора; вид пробы; сведения о консервировании пробы; должность, фамилию и подпись лица, ответственного за отбор проб.

### 3.3. Пробоотбор почвы

Основные задачи анализа почвы: установление обеспеченности растений элементами питания; изучение требований конкретных почв к применению удобрений и проведению химической мелиорации, учитывающих их поглонительную способность, реакцию среды и буферность почвенного раствора; изучение процессов взаимодействия удобрений и пестицидов с почвой. В агроэкологическом мониторинге почв исследуется влияние различных агротехнических приемов на загрязнение тяжелыми металлами, нефтепродуктами, радионуклидами, пестицидами.

Для определения характера и уровня такого влияния, а также принятия соответствующих мер по предупреждению загрязнения почв вредными веществами необходим строгий аналитический контроль содержания их в почвах и растениях. Первой стадией такого контроля является пробоотбор.

Пробы отбирают в соответствии со стандартами, учитывающими структуру почв, неоднородность почвопокрова, рельеф местности, климат. Пробоотбор проводят на *пробных площадках* — части исследуемой территории, характеризующейся одинаковыми условиями.

В зависимости от цели анализа размер пробной площадки, количество и вид проб различны. Обычно отбор проб проводят с одной или двух-трех площадок размером 25 м<sup>2</sup> каждая. С каждой площадки отбирают по 5 точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Отбор проводят в различных глубинах (слоях): 0—20; 20—40; 40—60 см.

Объединенная проба, включающая точечные пробы, должна иметь массу не менее 1 кг.

Если обследуемое поле (участок) расположено на различных элементах рельефа (плато, склон, подножье склона), то объединенная проба почвы отбирается с каждого элемента рельефа.

Инструментом при пробоотборе почв является почвенный бур. Отобранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале с указанием порядкового номера, места, горизонта, рельефа местности, типа почвы, целевого назначения территории, даты отбора, фамилии отборщика. Эти же данные должны быть указаны и на этикетке, прилагаемой к пробе.

Упаковку, транспортировку и хранение проб осуществляют в емкостях из химически нейтрального материала (полотняный мешок, полиэтиленовый пакет). Температура хранения проб не должна превышать 4 °С; при этом условии анализ проб допускается в течение 1—2 суток, но лучше проводить анализ немедленно.

### 3.4. Пробоотбор растений

Пробы растений (отдельно основной и побочной продукции) отбирают перед уборкой урожая на тех же участках, что и пробы почвы. Для получения объединенной пробы растений массой 0,5—1,0 кг натуральной влажности рекомендуется отбирать не менее 8—10 точечных

проб. В зависимости от вида сельскохозяйственных культур размер пробных площадок может быть  $1 \times 1$  м (культура сплошного сева) или  $1 \times 2$  м (пропашные культуры). Состояние растений на пробных площадках должно быть типичным.

В полевых условиях наземную часть растений срезают острым ножом на высоте 3—5 см над поверхностью почвы, укладывают в полиэтиленовую пленку или крафт-бумагу и снабжают этикеткой установленного образца. Разделение срезанных растений на основную и побочную продукцию проводят в лаборатории.

При отборе проб корне- и клубнеплодов их укладывают отдельно от ботвы. Отбор проб зеленой массы различных культур проводят по соответствующим стандартным методикам. Образцы растений измельчают в молотковой дробилке или шаровой мельнице.

### 3.5. Пробоподготовка

**Пробоподготовка** — одна из наиболее трудоемких, длительных и ответственных стадий анализа. При анализе многих материалов проводят *предварительную химическую подготовку проб*, которая включает такие операции, как разложение пробы, разделение многокомпонентной смеси, концентрирование микрокомпонентов.

#### 3.5.1. Разложение пробы

**Разложение пробы** — перевод ее в состояние (чаще всего в раствор), обеспечивающее количественное определение соответствующих компонентов. Пробы твердого вещества (почва, удобрения и др.) разлагают «мокрым» или «сухим» способом.

Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб могут быть растворы минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) и органических (уксусная, щавелевая, винная, лимонная и др.) или смеси:  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HCl}$  +  $\text{HF}$ ;  $\text{HCl}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др. Реже в качестве реагентов применяют растворы солей и щелочей.

Выбор реагента (растворителя) для разложения пробы обуславливают:

1) цель анализа — определение основных элементов (макрокомпонентов) или примесей (микрокомпонентов);

2) способ измерения аналитического сигнала определяемого элемента.

Растворители могут влиять на величину аналитического сигнала при измерениях.

Кислоты по степени влияния на аналитический сигнал располагаются в следующий ряд:



Хлорная кислота практически не влияет на величину сигнала, в присутствии сульфат- и фосфат-анионов сигнал уменьшается (в частности, в спектральных методах анализа).



Минеральные кислоты, применяемые для разложения пробы, разделяют на две группы.

1. Кислоты-окислители ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная,  $\text{HClO}_4$ ) разлагают вещества, способные окисляться. Эффективность горячей концентрированной серной кислоты отчасти обусловлена ее высокой температурой кипения ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ), поэтому ее применяют для удаления органических веществ из анализируемого образца.

2. Кислоты, не оказывающие окислительного действия ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленная, органические кислоты), являются растворителями. Для растворения оксидов многих металлов, малорастворимых солей слабых кислот (карбонатов, силикатов), флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) иногда применяют уксусную кислоту.

Обычно растворение в кислотах и их смесях проводят в посуде из стекла, кварца, фарфора и тефлона. Сосуды из тефлона применимы при весьма низких и высоких температурах.

Для растворения образцов во фтороводородной (плавиковой) кислоте пользуются посудой из платины, тефлона, стеклоглуглера. Стеклоуглерод — изотропный поликристаллический материал; отличается малой пористостью, стоек к коррозии, не меняет своих свойств при  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха; в атмосфере инертного газа устойчив к окислению до  $2000^\circ\text{C}$ .

Минеральные кислоты и их смеси при нагревании до температуры кипения не разрушают посуду из стеклоглуглера. Важным его достоинством является малая сорбция микрокомпонентов.

При «мокром» способе разложения пробы часто требуется концентрирование до меньшего объема, иногда — выпаривание досуха. Эту операцию удобнее выполнять в фарфоровых чашках или в посуде из жаростойкого стекла («пирекс»). Фарфоровые чашки можно заменить более химически стойкими — платиновыми. Выпаривание проводят на песчаных или водяных банях.

«Сухой» способ разложения пробы применяют, когда «мокрый» не приводит к достаточному разложению материала (например, при определении общего содержания фосфатов, силикатов в почве). При «сухом» способе анализируемую пробу (или остаток пробы после «мокрого» разложения) сплавляют с соответствующими плавнями. В качестве плавней применяют соединения щелочных металлов: карбонаты, бораты, гидроксиды натрия и калия (щелочные плавни), пиросульфаты, гидросульфаты, гидрофториды натрия и калия (кислотные плавни). Сплавление проводят при высоких температурах, применяют муфельные печи, горелки.

При сплавлении пробы со щелочными плавнями ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и их смеси) на воздухе происходит окисление компонентов пробы (например,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  приобретают более высокую степень окисления). Окисляющее действие может быть усилено введением в состав плавней  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  и других окислителей.

Окисляющее действие кислотных плавней ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) значительно слабее или вовсе не проявляется.

В зависимости от того, какой из плавней применяется для разложения материала, аналитический результат по отдельным компонентам может быть различным. Температура сплавления колеблется от 400 до 1200 °С, время — от нескольких минут до нескольких часов.

Разложение «сухим» способом проводят в тиглях: фарфоровых, платиновых, серебряных, из стеклоуглерода. При неправильном выборе тигля возможно его разрушение, взаимодействие с плавнями, загрязнение пробы элементами, входящими в состав тигля.

Вид плавня, тигля, условия разложения указываются в конкретных методиках пробоподготовки различных анализируемых материалов.

Разложение пробы сплавлением часто заменяют более простым и быстрым спеканием со щелочными смесями (плавнями). При спекании плавень отбирают в минимальном количестве, поэтому реакционная смесь не плавится, а спекается, что предохраняет стенки тигля от коррозии.

Наиболее распространенными реагентами для спекания являются пероксид натрия и безводный карбонат натрия, к которому добавляют оксиды магния, цинка, нитрат калия, щавелевую кислоту и др.

Так, окисление органического вещества в почве можно выполнить спеканием в течение 20—30 мин со смесью карбоната натрия и оксида магния в соотношении 1 : 2 или со смесью карбоната натрия и пероксида натрия в соотношении 1 : 3.

### 3.5.2. Автоклавная и микроволновая пробоподготовка

Ускорить разложение пробы и сократить количество применяемых для этого реагентов позволяют аналитические автоклавы.

Автоклавная пробоподготовка — разложение проб в герметично замкнутых химических реакторах при повышенных давлениях и температурах (150—200 °С).

Автоклав представляет собой тефлоновую реакционную камеру, заключенную в небольшой металлический корпус (рис. 3.2).

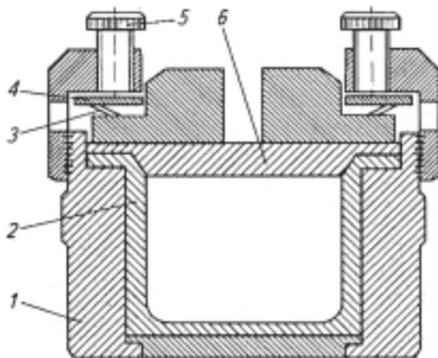


Рис. 3.2. Схема автоклава для разложения веществ кислотами:

- 1 — корпус; 2 — тефлоновая камера; 5 — пружина; 4 — кольцо;  
5 — винт для регулировки давления; 6 — крышка



Пробу помещают в камеру, добавляют растворяющие реагенты (обычно смеси кислот, часто в присутствии окислителей), закрывают камеру тефлоновой крышкой, герметизируют в металлическом корпусе, помещают в электронагреватель и выдерживают в выбранном температурном режиме. После охлаждения до комнатной температуры автоклав открывают и полученный раствор анализируют. При твердо- и жидкофазном селективном разделении компонентов фазы применяют фильтрование или декантацию, иногда реакцию смесь отстаивают и отбирают определенный объем жидкой фазы дозатором. При вскрытии проб в автоклавах, как правило, удается устранить потери летучих продуктов реакции после охлаждения автоклава и его разгерметизации (за исключением газов).

Особенностью разложения кислотами в автоклавах является возможность применения почти стехиометрических соотношений концентраций элемента и реагента, в то время как в открытых системах разложение проводят при избытке реагента. Время разложения навески пробы сокращается при этом в несколько раз по сравнению с разложением в открытой системе (для объектов, разлагающихся в открытых системах в течение 5—6 ч, продолжительность растворения кислотами в автоклавах обычно не превышает 2,5 ч).

Сочетание аналитических автоклавов и современных приборов позволяет полностью автоматизировать анализ и полнее реализовать возможности аналитических методов. При анализе руд, сплавов, почвенных образцов на содержание различных элементов во многом именно благодаря автоклавному разложению появилась возможность обеспечить высокую производительность атомноэмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Новым эффективным способом разложения проб является применение *микроволновых полей*, осуществляемое в специальных устройствах (микроволновые печи или печи ВЧ). Основным рабочим элементом таких печей является магнетрон. Современные магнетроны осуществляют непрерывное генерирование колебаний на волне 12 см для нагрева полями СВЧ в печах бытового назначения (мощность 5—100 кВт). В аналитической практике обычно используют небольшие бытовые микроволновые печи мощностью 600 Вт. В микроволновой печи МСР-1 «Экспресс» операции пробоподготовки осуществляются как в открытых системах, так и в автоклавах (предельно максимальное давление 10 атм, температура реакционной смеси до 240—250 °С, объем 120 мл).

Для разложения применяют  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , жидкий бром, воду. Для предотвращения коррозии внутренних деталей печи из-за выделения паров минеральных кислот внутрь помещают ящик из органического стекла или применяют принудительную вентиляцию.

Оптимальные условия: навески проб от 5 до 300 мг; объем реакционной смеси 10—15 мл; разложение проб происходит при подаваемом нагревании печи (2—3 стадии по 3—5 мин) и мощности 600,

450 и 300 Вт. Эти печи хорошо зарекомендовали себя для озоления биологических материалов и объектов окружающей среды.

Разложение пробы и обработка растворов занимают около 30 мин вместо 4—6 ч при обычных способах разложения проб.

При анализе почв и растительного материала часто требуется полное разрушение органических веществ пробы (озоление, минерализация пробы).

Классические способы озоления:

- 1) прокаливание пробы в муфельной печи при температуре до 500 °С;
- 2) сжигание в токе кислорода;
- 3) сплавление или спекание с добавлением окислителей;
- 4) «мокрый» способ — обработка кислотами-окислителями по описанной выше методике.

Современные способы минерализации:

- 1) фотолиз — окисление органических веществ под действием мощного УФ-облучения ртутными и ксеноновыми лампами;
- 2) плазменная деструкция — разложение в низкотемпературной кислородной плазме (100 °С) высокочастотного разряда в течение 3—10 мин;
- 3) озоление под действием лазерного излучения.

### 3.6. Методы разделения и концентрирования элементов

При анализе пробы многокомпонентных материалов после разложения часто возникает необходимость отделения мешающих элементов от определяемых. Мешающее действие сопутствующих элементов может проявляться в следующем:

- 1) дают аналитический сигнал, аналогичный определяемому элементу;
- 2) образуют с определяемым элементом соединения, изменяющие интенсивность аналитического сигнала;
- 3) переводят определяемый элемент в летучие соединения или, наоборот, в труднорастворимые.

**Разделение** — выделение из многокомпонентной смеси фракций, содержащих один (или два-три) компонента.

**Групповое разделение** — за один прием отделяется несколько компонентов. Например, в почвенной вытяжке содержатся катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Для отделения катионов первой аналитической группы ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) от других катионов в качестве реагента применяют карбонат аммония.

**Индивидуальное разделение** — из анализируемой пробы выделяют один компонент или последовательно несколько компонентов (1000 — 1 нг/г).

При выборе метода разделения необходимо строго выполнять все условия разделения, чтобы добиться четкого разделения и не потерять при этом какой-либо из компонентов пробы.

Разделение, как правило, составляет основу методов концентрирования микрокомпонентов (микроэлементы в почве, растениях, загрязняющие вещества в объектах окружающей среды и т. п.), содержание которых может быть на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-9}$  г/г (нг/г).

**Концентрирование** — операция, в результате которой повышается отношение концентрации микрокомпонентов к концентрации основного компонента (макрокомпонента).

Для разделения и концентрирования предназначены чаще всего методы, основанные на различии физических и химических свойств разделяемых веществ: температур кипения, растворимости, сорбции, электрохимических характеристик, массы и др.

Методы разделения и концентрирования, как и методы определения, классифицируют по типу процесса:

1) химические — основаны на реакциях осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования;

2) физико-химические — экстракция, электролиз, электродиализ, инверсионная вольтамперометрия, ионный обмен и другие хроматографические методы;

3) физические — зонная плавка, дистилляция, фильтрация, ультрацентрифугирование и др.

Отметим, что четких границ между ними нет, и в практике часто сочетают различные методы разделения и концентрирования.

Количественно метод концентрирования характеризуют три величины: степень извлечения  $R$ , коэффициент концентрирования  $K$  и коэффициент разделения  $S$ .

**Степень извлечения  $R$**  — безразмерная величина, показывающая, какая доля от абсолютного количества микрокомпонента в анализируемой пробе сосредоточена в концентрате:

$$R = \frac{q_k}{q_{\text{пр}}}, \text{ или в процентах } R = \frac{q_k}{q_{\text{пр}}} \cdot 100 \%, \quad (3.1)$$

где  $q_k$  — количество микрокомпонента в концентрате;  $q_{\text{пр}}$  — исходное содержание микрокомпонента в пробе.

В неорганическом анализе необходимо достигать степени извлечения микрокомпонентов более 95 %.

**Коэффициент концентрирования  $K$**  показывает, во сколько раз изменилось соотношение абсолютных количеств микрокомпонента и матрицы (макрокомпонента) в концентрате и в исходной пробе:

$$K = \frac{RQ_{\text{пр}}}{Q_k}, \quad (3.2)$$

где  $R$  — степень извлечения микрокомпонента (в долях единицы);  $Q_{\text{пр}}$  — абсолютное количество матрицы в пробе;  $Q_k$  — количество матрицы в концентрате.

Коэффициент концентрирования учитывают при построении градуировочных графиков зависимости аналитического сигнала от концентрации микрокомпонентов.

В аналитической практике достаточны коэффициенты концентрирования порядка  $10^2$ — $10^4$ .

**Коэффициент разделения  $S$**  — величина, обратная коэффициенту концентрирования:

$$S = \frac{1}{K}. \quad (3.3)$$

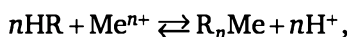
Наряду с разделением компонентов и концентрированием микрокомпонентов большое значение имеет *очистка* — отделение основы (макрокомпонента) от примесей.

### 3.6.1. Методы осаждения и соосаждения

Химическое фракционное осаждение применяют для разделения смесей ионов, образующих однотипные соли различной растворимости, такие как сульфаты и хроматы бария и кальция, сульфиды ряда металлов (при определенном pH раствора).

Для разделения смесей катионов применяют как неорганические, так и органические реагенты. Органические осадители имеют преимущества перед неорганическими: низкая растворимость в воде образующихся осадков; меньшая степень соосаждения посторонних элементов; легкая фильтруемость осадков; высокая специфичность.

Особое значение в аналитической практике имеют реакции образования внутрикомплексных солей органических реагентов с катионами металлов, протекающие по схеме



где R — органический остаток;  $Me^{n+}$  — катион металла.

Состояние равновесия зависит от реакции среды, на этом основано разделение катионов. Например, 8-оксихинолин  $C_9H_6NOH$  образует малорастворимые внутрикомплексные соли со многими катионами при разных значениях pH:

Катионы	Fe(III)	Cu(II)	Mo(VI)	Al(III)	Zn(II)	Mg(II)	Pb(II)
pH осаждения	3—12	3—14	4—7	4—10	5—13	8—13	8,4—12,3

Из других органических реагентов-осадителей широко применяют диметилглиоксим,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, купферон, антраниловую, фениларсоновую, миндальную кислоты и др.

При выделении определяемого элемента в виде труднорастворимого соединения в осадок обычно переходят в большем или меньшем количестве компоненты, которые в данных условиях сами по себе не осаждаются. Это явление называется *соосаждением*, его применяют для концентрирования ионов.

**Соосаждение** — один из наиболее легковыполнимых и эффективных методов концентрирования. В раствор, содержащий следовые количества определяемого иона, вводят катион (или анион), который осаждают подходящим реактивом в виде малорастворимого соединения. При этом соосаждаются и следы определяемого иона. Таким образом, получающийся осадок является *коллектором*, т. е. собирателем определяемых ионов. Установлено, что чем меньше концентрация обнаруживаемого иона в растворе, тем полнее он сорбируется коллектором. Причины соосаждения определяемых ионов (или соединений) на поверхности частиц коллектора — ионный обмен, образование твердых растворов.

В аналитической практике применяют малорастворимые соосаждители как неорганические (гидроксиды алюминия и железа), так и органические (производные метилового фиолетового, метилового оранжевого, нафталина и др.).

Для выделения микропримесей необязательно вводить в анализируемый раствор посторонний реагент. Коллектором может служить осадок, образующийся при частичном выделении элемента-матрицы. Например, при анализе солей никеля, кобальта, цинка, меди примесь железа выделяют частичным осаждением матрицы в виде фосфата.

Выбор коллектора определяется его способностью осажждать следовые количества вещества достаточно полно и не мешать определению микрокомпонента. Этим требованиям в большей мере отвечают органические соосаждители. Применение органических коллекторов позволяет практически полностью извлекать следовые количества элементов из очень разбавленных растворов.

На соосаждение влияют химические и кристаллохимические свойства компонентов, скорость и порядок добавления реагентов, «старение» осадка, кислотность раствора, температура и др.

По степени абсолютного концентрирования и простоте выполнения соосаждение является одним из эффективных методов. Коэффициент концентрирования тяжелых металлов при содержании в пробе  $10^{-9}$ — $10^{-6}$  г/л достигает 1000, степень извлечения превышает 90 %.

Метод соосаждения применяют при анализе пресных, морских и сточных вод. Например, непосредственное определение содержания урана в воде или в ее сухом остатке невозможно, однако неорганические соосаждители позволяют концентрировать уран из морской воды. Наилучшие результаты получены с применением некоторых органических соосаждителей (метод В. И. Кузнецова): осадок отфильтровывают и озоляют, выделенный из морской воды уран определяют в золе.

### 3.6.2. Метод ионного обмена

Для концентрирования методом ионного обмена предназначены ионообменные смолы (иониты). Одни из них поглощают из раствора катионы и называются катионитами, другие сорбируют анионы (аниониты).

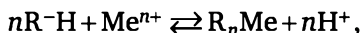


Катиониты содержат активные функциональные группы —SO<sub>3</sub>H, —COOH, которые прочно связаны с матрицей смолы. Подвижными (обменными) остаются только ионы водорода этих групп (H-форма катионита) или заместившие их катионы (солевая форма).

Обменные ионы анионитов — гидроксид-ионы RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>—OH<sup>-</sup> или заместившие их анионы (солевая форма).

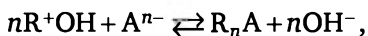
Из смол отечественного производства чаще всего применяют катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-23, аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17.

Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и происходит в эквивалентных количествах. Схема катионного обмена:



где R<sup>-</sup> — нерастворимая органическая матрица смолы; Me<sup>n+</sup> — катион, присутствующий в растворе (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>).

Схема анионного обмена:



где R<sup>+</sup> — нерастворимая органическая матрица анионита; A<sup>n-</sup> — анион, присутствующий в растворе (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и др.).

Ионный обмен широко применяется для концентрирования катионов и анионов из разбавленных растворов. Для концентрирования катионов исследуемый разбавленный раствор (несколько литров) пропускают через слой катионита, сорбирующего все катионы. Затем вытесняют их из катионита как можно меньшим объемом хлороводородной кислоты (несколько миллилитров). Таким образом, удается повысить концентрацию определяемых ионов в десятки и сотни раз.

Ионный обмен наряду с другими методами (экстракция, дистилляция, электролиз, зонная плавка) очень распространен в техническом анализе для концентрирования примесей перед определением их в сверхчистых материалах. Это позволяет повысить чувствительность многих методов анализа (электрохимических, спектральных).

В сельскохозяйственном анализе ионообменное концентрирование применяют перед количественным определением микроэлементов или «инсектофунгицидных» ионов. В качественном анализе ионы концентрируют перед выполнением микрокристаллоскопических реакций. Анализ проводят либо в статических условиях, внося зерна ионита в исследуемый раствор, либо в динамических, пропуская анализируемый раствор через колонку — трубку, наполненную ионитом. При этом каждое зерно ионита накапливает обнаруживаемый ион.

Концентрирование ионов в статических условиях несложно: переносят 2—3 мл раствора в фарфоровый тигель, прибавляют 35—40 набухших зерен катионита (КУ-2, КУ-1 или КУ-23) в виде двух капель суспензии для концентрирования катионов; для извлечения анионов — такое же количество зерен анионита (АВ-17, АВ-16 или ЭДЭ-10П). Перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой в течение 5 мин,

сливают жидкость. Зерна ионита, адсорбировавшие обнаруживаемые ионы, помещают в каплю реактива и фиксируют форму и цвет образовавшихся кристаллов. Этот метод позволяет повысить чувствительность многих реакций в десятки раз (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Повышение чувствительности реакций с применением катионитов**

Обнаруживаемый ион	Образующееся соединение	Чувствительность реакции (предельное разбавление)		Кратность повышения чувствительности реакции
		без катионита	с использованием катионита	
$K^+$	$K_2[Pb(NO_2)_6]$	1 : 7000	1 : 350 000	50
$Ba^{2+}$	$BaCrO_4$	1 : 12 500	1 : 100 000	8
$Ba^{2+}$	$BaC_2O_4$	1 : 2000	1 : 25 000	12,5
$Zn^{2+}$	$Zn[Hg(SCN)_4]$	1 : 10 000	1 : 160 000	16
$Co^{2+}$	$Co[Hg(SCN)_4]$	1 : 5000	1 : 200 000	40
$Cu^{2+}$	$Cu[Hg(SCN)_4]$	1 : 10 000	1 : 400 000	40

### 3.6.3. Экстракция

Этот метод выделения и концентрирования веществ основан на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Наиболее распространены системы, где одна фаза — водный раствор, другая — органический растворитель, не смешивающийся с водой (бензол, хлороформ, тетрагидрид углерода и др.). Например, молекулярный иод можно экстрагировать из водной фазы бензолом или хлороформом, в которых он растворяется лучше, чем в воде.

Органический растворитель может служить средой, в которой растворен экстракционный реагент, вступающий в реакцию с веществом в водной фазе с образованием соединения, которое экстрагируется органическим растворителем. Раствор реагента в органическом растворителе, применяемый для экстракции, называется *экстрагентом*.

По закону распределения в равновесной системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей (т. е. двух фаз), имеющих поверхность раздела, отношение концентраций (или активностей) растворенного вещества остается (при неизменной температуре) постоянной величиной, называемой *константой распределения* (символ  $K_D(B)$ , безразмерная величина):

$$K_D(B) = \frac{c_b(\text{орг})}{c_b(H_2O)}, \quad (3.4)$$

где  $c_b(\text{орг})$  — концентрация вещества в органической фазе;  $c_b(H_2O)$  — концентрация вещества в водной фазе.



Константа распределения, как правило, мало зависит от абсолютного количества растворенного вещества.

Экстракция включает следующие операции: приведение исходной смеси вещества в контакт с экстрагентом, механическое разделение образовавшихся фаз, удаление и регенерация экстрагента из каждой фазы. Регенерация экстрагента может осуществляться путем выпаривания, дистилляции, кристаллизации. Отделенная жидкая фаза, содержащая экстрагированное из водной фазы вещество, называется *экстрактом*.

В приведенном примере экстракт — раствор иода в бензоле (бензольная вытяжка).

В методе жидкостной экстракции широко используют термины:

*реэкстракция* — извлечение вещества из экстракта в водную фазу;

*реэкстрагент* — раствор реагента (обычно водный раствор кислоты или щелочи), применяемый для извлечения вещества из экстракта;

*разбавитель* — инертный органический растворитель, добавляемый к экстрагенту для улучшения его физических или экстракционных свойств;

*промывка* — частичное или полное удаление примесей из экстракта;

*периодическая экстракция* — экстракция вещества из одной и той же фазы, проводимая отдельными порциями экстрагента;

*непрерывная экстракция* — экстракция при непрерывном перемещении одной жидкой фазы (другая фаза — неподвижная).

Экстрагент должен отличаться хорошей селективностью, легкой регенерируемостью, химической инертностью, малой летучестью и быть безопасным для экспериментатора.

Экстракция получила широкое распространение вследствие возможности работать при низких температурах, высокой эффективности, простоты аппаратного решения и возможности автоматизации процесса.

В аналитической химии широко распространено экстракционное концентрирование и разделение смесей катионов металлов в виде хелатов (внутрикомплексные соединения). Для получения хелатов применяют такие полидентатные реагенты, как дитизон, купферон, 8-оксихинолин. При этом образуются координационно-насыщенные нейтральные хелаты, экстрагируемые многими органическими растворителями.

Помимо экстракции внутрикомплексных соединений (хелатов) в анализе применяют экстракцию гетерополикислот, металлосодержащих кислот и других соединений.

Константы распределения соединений различных классов зависят от природы экстрагента, pH раствора и других параметров.

Различают несколько механизмов экстракционного разделения смесей элементов. Ю. А. Золотов разработал теорию экстракции хелатов, предложил гидратно-сольватный механизм экстракции, применил в теории экстракции ряд положений координационной химии. Пред-

ложив новые экстрагенты, он разработал методы концентрирования элементов и разделения смесей катионов металлов, применимые для анализа веществ высокой чистоты.

К достоинствам экстракционного метода относится возможность совмещения разделения смесей элементов с их количественным определением. Нередко экстрагируемое соединение окрашено и оптическая плотность (светопоглощение) экстракта пропорциональна концентрации элемента. Измеряя оптическую плотность раствора, находят концентрацию вещества.

Экстракция определяемого вещества из водной фазы несмешивающимся с ней органическим растворителем в сочетании с инструментальными методами анализа (спектрофотометрический, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный и др.) позволяет проводить анализ сложных объектов (руд, почв, сплавов и др.).

Разделение смесей методом экстракции нередко выполняют в обычной делительной воронке. Если необходима многократная экстракция, применяют специальную аппаратуру — экстракторы различных конструкций.

Рассмотрим несколько примеров.

Тиоцианатные комплексы железа или кобальта экстрагируют смесью изоамилового спирта и диэтилового эфира.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов  $\text{HCl}$  чаще всего экстрагируют диэтиловым эфиром в виде железохлороводородной кислоты  $\text{H}[\text{FeCl}_4]$  желтого цвета. Это позволяет отделить  $\text{Fe}^{3+}$  от других элементов, не образующих хлоридных комплексов.

Катионы многих металлов (железа, кобальта, никеля, меди, цинка и др.) образуют в водных растворах комплексные соединения с органическими реагентами — дитизоном, купферомом, 8-оксихинолином. Эти комплексные соединения экстрагируют диэтиловым эфиром, хлороформом, тетрахлоридом углерода.

### 3.7. Маскирование

В практике химического анализа для устранения мешающего влияния различных веществ, кроме концентрирования и выделения, широко используется *маскирование*.

Для маскирования применяют вещества, способные образовывать с мешающими ионами бесцветные прочные комплексные соединения. Например, определению  $\text{Ca}^{2+}$  методом комплексонометрического титрования в воде и в почвенных вытяжках мешает  $\text{Fe}^{3+}$ . Его можно связать в бесцветный комплексный ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , действуя фторидом натрия или аммония:  $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-}$ .

Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе резко снижается, и этот ион не мешает определению  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Маскирование** представляет собой процесс торможения или полного подавления химической реакции в присутствии веществ, способ-

ных изменить ее направление или скорость. При этом не происходит образования новой фазы, в чем и состоит основное преимущество маскирования перед разделением, поскольку исключаются операции, связанные с разделением фаз. Различают два вида маскирования — термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное). При термодинамическом маскировании создаются условия, при которых реакция замедляется. Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для надежного фиксирования аналитического сигнала. Кинетическое маскирование основано на увеличении различий между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом. Например, индуцированная реакция  $\text{MnO}_4^-$  с  $\text{Cl}^-$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  замедляется в присутствии фосфат-ионов.

Выделим несколько групп маскирующих веществ.

1. Вещества, образующие с мешающими компонентами более устойчивые соединения, чем с определяемыми. Например, образование комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  с тиоцианат-ионом красного цвета можно предотвратить введением в раствор фторида натрия. Фторид-ионы связывают  $\text{Fe}^{3+}$  в бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , более устойчивый, чем  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$ , что устраняет мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  при обнаружении, например,  $\text{Co}^{2+}$  в виде комплекса синего цвета  $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{(n-2)-}$ .

Триэтаноламин удобен для маскирования  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в щелочных растворах при комплексонометрическом определении кальция, магния, никеля, цинка.

2. Вещества, предотвращающие кислотно-основные реакции с образованием малорастворимых гидроксидов. Например, в присутствии винной кислоты гидроксид железа(III) не осаждается аммиаком при  $\text{pH} < 9-10$ .

3. Вещества, изменяющие степень окисления мешающего иона. Например, для устранения мешающего влияния  $\text{Cr}^{3+}$  при комплексонометрическом титровании алюминия и железа его окисляют до  $\text{Cr}^{6+}$ .

4. Вещества, осаждающие мешающие ионы, но осадок при этом можно не отделять. Например, при комплексонометрическом титровании кальция в присутствии магния, который осаждают в виде гидроксида, но не отделяют.

5. Вещества со специфическим действием. Например, полярографические волны подавляются в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Иногда при маскировании сочетают указанные приемы. Например,  $\text{Cu}^{2+}$  маскируют цианид-, тиосульфат-ионами. При этом медь(II) восстанавливается до меди(I), а затем с избытком маскирующего вещества образует комплексы состава  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  и  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

Для оценки эффективности маскирования служит индекс маскирования — логарифм отношения общей концентрации мешающего вещества к его концентрации, оставшейся несвязанной.

Индекс маскирования можно рассчитать, зная условные константы равновесия соответствующих маскирующих реакций.

При выполнении анализов часто применяют следующие маскирующие вещества: комплексоны, органические кислоты (винную, лимонную, салициловую и др.), полифосфаты, способные к образованию комплексов с шестичленной хелатной структурой (пиро- и триполифосфаты натрия), полиамины, глицерин, тиомочевину, галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионы, а также смеси веществ.

Наряду с маскированием иногда применяют демаскирование — перевод замаскированного вещества в форму, способную вступать в реакции, свойственные ему. Это достигается протонированием маскирующего соединения (если оно является слабым основанием); обратимым его разрушением или удалением, например, при нагревании; изменением степени окисления; связыванием в более прочное соединение. Например, демаскирование ионов металлов из комплексов с  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  можно осуществлять уменьшением pH. Комплексы кадмия и цинка с цианид-ионом разрушаются при действии формальдегида, который реагирует с цианид-ионом, образуя нитрил гликолевой кислоты.

Пероксидные комплексы, например  $\text{Ti}^{4+}$ , разлагают кипячением в кислых растворах. Демаскирование достигается также окислением маскирующего соединения или изменением степени окисления маскируемого вещества ( $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ).

### 3.8. Погрешности пробоотбора и пробоподготовки

В гл. 1 приведены виды погрешностей и их источники. Анализ включает трудоемкие операции, каждая из которых является источником ошибок. Общая погрешность складывается из суммы систематических и случайных ошибок, возникающих при выполнении пробоотбора, пробоподготовки, измерении аналитического сигнала.

Систематические погрешности пробоотбора и пробоподготовки могут быть обусловлены:

- 1) изменением состава объекта анализа при отборе проб (разрушение гранул, испарение воды, окисление на воздухе и т. п.);
- 2) неправильной схемой разделки проб (потери из-за образования пыли, пережог при сушке, загрязнения в процессе разделки, неправильное сокращение и т. п.);
- 3) изменением состава проб при хранении, особенно при хранении растворов (образование осадков, гидролиз, сорбция на стенках сосудов);
- 4) несовершенством методик разложения проб, разделения и концентрирования определяемых компонентов.

Причины случайных погрешностей опробования:

- 1) недостаточное количество точечных проб, отбираемых для составления генеральной пробы;
- 2) недостаточная степень измельчения проб;

- 3) плохое перемешивание при сокращении проб;
- 4) недостаточная квалификация пробоотборщика.

Для устранения систематических погрешностей необходимо точное соблюдение схем и правил разделки проб, чистоты оборудования и рабочих мест, работа по качественным методикам разложения проб, разделения и концентрирования.

Случайные погрешности можно уменьшить проведением анализа проб-дубликатов.

Суммарная погрешность опробования и анализа описывается общей дисперсией:

$$s_{\Sigma}^2 = s_{п.о}^2 + s_{п.п}^2 + s_{х.а}^2, \quad (3.5)$$

где  $s_{п.о}^2$  — дисперсия пробоотбора;  $s_{п.п}^2$  — дисперсия пробоподготовки;  $s_{х.а}^2$  — дисперсия анализа.

Дисперсия пробоотбора  $s_{п.о}^2$  складывается из дисперсии состава и дисперсии распределения. Дисперсия состава обуславливается гранулометрическим составом анализируемого материала. Она может быть сужена путем увеличения размера пробы. Дисперсия распределения определяется числом точечных проб, отобранных для формирования генеральной пробы. С увеличением числа точечных проб она уменьшается.

Для материалов с однородными физическими свойствами полная дисперсия определяется главным образом пробоотбором.

При анализе сложных, неоднородных материалов основной вклад в полную дисперсию вносит, как правило, пробоподготовка.

Для анализа наиболее важной величиной является дисперсия опробования  $s_{опр}^2$ , представляющая собой сумму дисперсий пробоотбора и пробоподготовки:  $s_{опр}^2 = s_{п.о}^2 + s_{п.п}^2$ .

Погрешность опробования не должна превышать погрешность измерения.

### 3.9. Значение пробоотбора в анализе сельскохозяйственных объектов

Значение пробоотбора трудно переоценить. При неправильно проведенном пробоотборе результат анализа, как бы точно и аккуратно он ни был затем произведен, может быть отнесен только к анализируемому количеству пробы, но не ко всей массе исследуемого материала. В результате анализа такой пробы создается неверное представление о химическом составе анализируемого объекта: зерна, удобрений, почвы, плодов, овощей, молока и т. п. На основании анализа небольшого количества материала (от 2 до 10 г) приходится оценивать всю партию, иногда в несколько десятков и сотен тонн или тысячи гектаров пашни.

Отборы представительной пробы состоят из ряда трудоемких операций, цель которых — сокращение пробы до количества, необходимого для определения. Правила и приемы пробоотбора устанавливают ГОСТ, ТУ и специальные инструкции для данного материала (зерно, зеленая масса, почва, удобрения, молоко, мясо и т. п.). Отбор проб необходимо производить в точном соответствии с нормативными документами (НД).

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Назовите основные этапы анализа для установления качественного и количественного состава материала, дайте им краткую характеристику.
2. Составьте схему пробоотбора почвенных образцов с указанием вида проб, последовательных операций вплоть до получения аналитической пробы.
3. Укажите особенности пробоотбора воды. Какие консерванты применяют при хранении проб воды?
4. Составьте схему пробоотбора и пробоподготовки растительного материала.
5. Какие операции входят в стадию пробоподготовки? В чем сущность «мокрого» и «сухого» способа разложения пробы?
6. В каких случаях необходимы операции разделения и концентрирования? Какие методы разделения наиболее широко используются? Дайте им краткую характеристику.
7. Что такое «маскирование» в аналитической химии, его сущность? Приведите классификацию маскирующих веществ.
8. Назовите основные источники погрешностей на этапах пробоотбора и пробоподготовки. Как рассчитывают дисперсию опробирования?



## Глава 4

# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Взаимодействия кислот и оснований обычно происходят в водных растворах, хотя такие реакции могут протекать и в других растворителях, расплавленных солях и даже в твердых веществах. Вклад в развитие теории кислотно-основных равновесий внесли В. Ф. Оствальд (1853—1932), предложивший электрохимический способ определения основности кислот (1888), С. А. Аррениус (1859—1927), П. Й. Дебай (1884—1966), Э. А. Хюккель (1896—1980), Й. Н. Бренстед (1879—1947), Т. М. Лоури (1874—1936), М. И. Усанович (1894—1981).

Кислотно-основные равновесия важны и в качественном, и в количественном анализе. Одним из существенных следствий из закона действующих масс является смещение равновесия реакции в результате изменения концентрации ионов  $H^+$  или  $OH^-$ .

Для регулирования смещения равновесия реакций в аналитической химии широко применяют буферные системы. Правильный выбор буферной смеси или индикатора в кислотно-основном титровании требует умения рассчитать концентрацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в растворах (водородный и гидроксидный показатели).

### 4.1. Общие понятия

В аналитической химии широко используются различные типы химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции осаждения, комплексообразования. Как правило, все химические реакции обратимы. Для обратимой реакции скорости прямой ( $\bar{v}$ ) и обратной ( $\bar{v}$ ) реакций одинаковы  $\bar{v} = \bar{v}$ :



Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций одинаковы, называется *химическим равновесием*. Оно характеризует тот предел, до которого в данных условиях реакция может протекать самопроизвольно. Для каждой реакции существует определенное соотношение между равновесными концентрациями веществ, которое при постоянной температуре является неизменным и характеризуется



концентрационной константой равновесия  $K_c$ . Для реакции (4.1) константа равновесия

$$K_c = \frac{\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{c_C^a \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (4.2)$$

где  $c_A^a, c_B^b, c_C^a, c_D^d$  — равновесные концентрации веществ A, B, C, D.

Концентрационная константа равновесия равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в момент равновесия, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (закон действующих масс К. Гульдберга и П. Вааге, 1867).

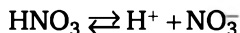
В реакциях, протекающих в растворах, проявляется зависимость положения равновесия от состава среды (растворителя и посторонних растворенных веществ). Равновесия различных видов химических реакций имеют много общего. Однако каждый вид обладает особенностями, которые являются основой отдельных химических методов анализа. Характерные черты каждого вида равновесий важны не только при обнаружении, разделении и определении веществ химическими методами, но и при анализе физико-химическими и физическими методами, поскольку многие из них сопровождаются химическими операциями (например, растворение пробы, предварительное разделение, переводение в химическую форму, удобную для измерения аналитического сигнала).

В качественном анализе широко используются реакции, протекающие в условиях кислотно-основного равновесия. Существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений: теория электролитической диссоциации С. А. Аррениуса (1887), протолитическая теория кислот и оснований Й. Н. Бренстеда (1923) и Т. М. Лоури (1934), теория кислот и оснований Г. Н. Льюиса (1926), концепция жестких и мягких кислот Р. Д. Пирсона, теория кислот и оснований М. И. Усановича.

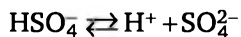
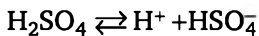
## 4.2. Кислотно-основное равновесие в теории С. А. Аррениуса

Со времени становления теории электролитической диссоциации С. А. Аррениуса принято считать, что кислота — это вещество, выделяющее при ионизации (диссоциации или распаде на ионы) ионы водорода  $H^+$ , основание — вещество, диссоциирующее с образованием гидроксид-ионов  $OH^-$ .

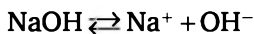
Согласно этим представлениям типичными кислотами являются минеральные кислоты (хлороводородная  $HCl$ , азотная  $HNO_3$ , серная  $H_2SO_4$ , ортофосфорная  $H_3PO_4$  и др.), органические кислоты, например одноосновные карбоновые кислоты  $RCOOH$ , где R — органический радикал, и т. д. Все они при диссоциации образуют ион водорода:



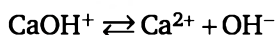
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



К типичным основаниям относятся гидроксиды натрия NaOH, калия KOH, кальция Ca(OH)<sub>2</sub> в водных растворах. При ионизации они образуют гидроксид-ионы:



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Электролитическая диссоциация обратима, т. е. происходит не только диссоциация (распад молекул на ионы), но и обратный процесс — ассоциация (моляризация), т. е. объединение ионов в молекулы. При этом по мере уменьшения числа недиссоциированных молекул электролита скорость ионизации уменьшается, скорость ассоциации возрастает. Это приводит к динамическому равновесию, при котором относительное число недиссоциированных молекул и ионов остается постоянным и характеризуется степенью электролитической диссоциации.

Отношение концентрации продиссоциированного электролита ( $c_d$ ) к исходной концентрации растворенного электролита ( $c_0$ ) называется степенью электролитической диссоциации:

$$\alpha = \frac{c_d}{c_0}, \quad (4.3)$$

или в процентах:

$$\alpha = \frac{c_d}{c_0} \cdot 100\%.$$

Если известно, что в 0,1 М растворе степень диссоциации уксусной кислоты  $\alpha = 0,0132$ , то это означает, что 0,0132 (или 1,32 %) от общего количества растворенной уксусной кислоты продиссоциировало на ионы, 0,9868 (или 98,68 %) находится в виде недиссоциированных молекул.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации раствора. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается вследствие повышения содержания воды, под действием которой и происходит диссоциация. Определяют ее экспериментально по электрической проводимости

раствора, повышению его температуры кипения, понижению температуры замерзания или другими способами.

В зависимости от степени диссоциации электролиты подразделяют на три группы: сильные, слабые и средней силы.

Сильные электролиты в 0,01—0,1 М растворах диссоциируют более чем на 30 % ( $\alpha > 30\%$ ). К ним относятся хлороводородная, серная, азотная кислоты; щелочи NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>; большинство растворимых в воде солей.

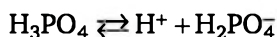
Слабые электролиты диссоциируют в растворах не более чем на 3 % ( $\alpha \leq 3\%$ ), среди них угольная, сероводородная, циановодородная, борная кислоты, раствор аммиака, многие органические кислоты и труднорастворимые основания.

Степень диссоциации электролитов средней силы — от 3 до 30 %. Такими электролитами являются ортофосфорная, сернистая, щавелевая кислоты, гидроксид магния, некоторые соли тяжелых металлов в растворах.

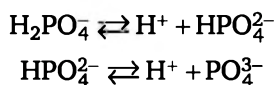
Анализ растворов основан на реакциях между ионами, поэтому степень диссоциации характеризует химическую активность электролитов. Например, хлороводородная кислота легко взаимодействует с металлическим цинком и быстро разлагает мрамор, тогда как со слабой уксусной кислотой эти процессы протекают гораздо медленнее. Такие соли, как сульфид цинка, хромат бария, оксалат кальция, растворяются в хлороводородной кислоте, но нерастворимы в уксусной кислоте.

Согласно теории электролитической диссоциации носителем кислотных свойств является катион водорода, присутствующий в водных растворах всех кислот в гидратированном состоянии. Следовательно, чем выше степень ионизации кислоты, тем больше в растворе ионов водорода и тем сильнее ее кислотные свойства. Сила щелочей определяется концентрацией ионов OH<sup>-</sup> в водном растворе.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания, как указывалось выше, диссоциируют по ступеням. Каждая ступень характеризуется определенным значением степени диссоциации. Например, степень диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени составляет 26 % в 0,1 М растворе:



Вторая и третья ступени диссоциации кислоты протекают по уравнениям



Для второй ступени степень диссоциации 0,11 %, для третьей — всего 0,001 %. Следовательно, преобладает первая ступень диссоциации. Анион H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ведет себя как более слабая кислота, ион HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — как очень слабая.

**Константа диссоциации слабого электролита.** Электролитическая диссоциация — обратимый процесс, приводящий к равновесию между недиссоциированными молекулами и ионами, поэтому к ней применим закон действующих масс. Ионизация слабого электролита протекает по схеме



Если обозначить равновесную концентрацию недиссоциированных молекул  $[AB]$ , концентрации ионов — соответственно  $[A^+]$  и  $[B^-]$ , то константа равновесия примет вид

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}. \quad (4.4)$$

Величину  $K_d$  называют константой диссоциации электролита.  $K_d$  слабого электролита характеризует его склонность к ионизации. Чем больше величина  $K_d$ , тем выше равновесная концентрация его ионов в растворе. Константу диссоциации вычисляют, исходя из молярной концентрации раствора и степени ионизации слабого электролита (при постоянной температуре). Между константой ( $K_d$ ) и степенью ( $\alpha$ ) диссоциации слабого электролита существует взаимосвязь, которую можно описать математически. Для этого обозначим молярную концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через  $c$ , степень его диссоциации — через  $\alpha$ . Тогда концентрация образующихся ионов будет равна

$$[A^+] = c \cdot \alpha; [B^+] = c \cdot \alpha.$$

Концентрация недиссоциированных молекул  $[AB] = c(1 - \alpha)$ . Вводим эти обозначения в уравнение (4.4) и получаем

$$K_d = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) является математическим выражением закона разбавления В. Оствальда, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

В растворах слабых электролитов степень диссоциации  $\alpha$  очень мала и величина  $(1 - \alpha)$  близка к единице. Для таких растворов уравнение (4.5) можно представить в следующем виде:

$$c\alpha^2 \approx K_d, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}}. \quad (4.6)$$

Уравнения (4.5) и (4.6) позволяют вычислить константы диссоциации слабых электролитов по степени их диссоциации, найденной экспериментально, и наоборот.

Константа диссоциации, как и степень диссоциации, характеризует силу кислот и оснований. Чем больше константа, тем сильнее электролит диссоциирован в растворе. Поскольку константа диссоциации не зависит от концентрации раствора, она лучше характеризует способность электролита распадаться на ионы, чем степень диссоциации. Экспериментально доказано, что закон разбавления справедлив только для слабых электролитов.

В растворах многоосновных кислот, диссоциирующих ступенчато, устанавливается несколько равновесий. Каждую ступень характеризует своя константа диссоциации. Например, при первой ступени диссоциации сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$  константа диссоциации

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5,7 \cdot 10^{-7}.$$

Для второй ступени  $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$  константа диссоциации

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-13}.$$

По известным константам диссоциации слабых электролитов (см. приложение) вычисляют степени их диссоциации.

### 4.3. Сильные электролиты в растворах. Коэффициент активности, ионная сила

Для слабых электролитов не учитываются действия электростатических сил между разноименно заряженными ионами. Это допустимо, так как концентрации ионов в растворах малы и ионы находятся на больших расстояниях друг от друга. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации ионов при небольших расстояниях между ними.

Представления С. Аррениуса получили развитие в теории сильных электролитов, предложенной П. Дебаем и Э. Хюккелем в 1923 г.; ее успешно развивали отечественные химики В. К. Семенченко, А. И. Бродский и др. Согласно этой теории сильные электролиты в противоположность слабым полностью ионизированы в водных растворах. Поскольку пространственные решетки кристаллов большинства солей состоят не из молекул, а из ионов, очевидно, что молекулы должны отсутствовать в их растворах. Движение отдельного иона в растворе несвободно, так как он окружен противоположно заряженными частицами (ионная атмосфера). Вследствие электростатических сил взаимодействия уменьшается скорость движения ионов в растворе и тем больше, чем меньше расстояние между ними, т. е. чем выше концентрация раствора.

Для сильных электролитов, в отличие от слабых, неприменимы константы диссоциации. Для оценки способности ионов к химическим взаимодействиям в растворах сильных электролитов пользуются понятием активности.

**Активность** — эффективная (условная) концентрация  $a$  иона, обуславливающая его действие при химических реакциях. Между активностью иона  $a_B$  и его равновесной концентрацией  $c_B$  установлена зависимость:

$$a_B = \gamma c_B, \quad (4.7)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности.

Активность иона имеет размерность концентрации (моль/л). Из уравнения (4.7) следует: коэффициент активности — это отношение активности иона к его равновесной концентрации:

$$\gamma = \frac{a_B}{c_B}. \quad (4.8)$$

В 0,1 М растворе HCl активность иона  $H^+$  равна 0,0814 моль/л. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто концентрация его составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности иона  $H^+$

$$\gamma(H^+) = 0,0814 : 0,1 = 0,814.$$

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона вступать в химические реакции. Если  $\gamma < 1$ , то это значит, что движение иона в растворе замедлено. Если  $\gamma = 1$ , то ион действует в растворе соответственно своей исходной концентрации и  $a = c_B$ . Однако это наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных ( $< 10^{-2}$  М) растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнение закона действующих масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Для недиссоциированных молекул  $\gamma = 1$ , потому что в растворах сильных электролитов молекулы практически отсутствуют. При хаотическом движении катионы и анионы сильных электролитов сближаются между собой и образуют так называемые ионные пары, подобные молекулам, но концентрация их ничтожно мала.

Если диссоциацию электролита представить схемой  $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ , то, пользуясь понятием активности, получаем уравнение для расчета константы диссоциации:

$$K_d = \frac{a_{K^+} a_{A^-}}{a_{KA}},$$

или с применением коэффициентов активности:

$$K_d = \frac{c_{K^+} \gamma_{K^+} c_{A^-} \gamma_{A^-}}{c_{KA} \gamma_{KA}}. \quad (4.9)$$

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентрации всех ионов других веществ, присутствующих в растворе. Мерой межоионного взаимодействия является ионная сила раствора ( $I_c$ ), которую вычисляют по уравнению

$$I_c = 0,5(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

где  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  — концентрации различных ионов;  $z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$  — заряды этих ионов.

Таким образом, ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций ионов (выраженных в моль/л) на квадраты их зарядов:

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2. \quad (4.10)$$

#### Пример

Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего одновременно 0,01 моль  $BaCl_2$  и 0,1 моль  $NaNO_3$ . Ионная сила равна:

$$I_c = 0,5(c_{Ba^{2+}} \cdot 2^2 + c_{Cl^-} \cdot 1^2 + c_{Na^+} \cdot 1^2 + c_{NO_3^-} \cdot 1^2).$$

Считая, что  $BaCl_2$  и  $NaNO_3$  как сильные электролиты диссоциированы в растворе полностью, находим значение  $I_c$ :

$$I_c = 0,5(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13.$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой  $\gamma$  равнозарядных ионов имеют близкие значения.

Для разбавленных растворов коэффициент активности ионов связан с ионной силой раствора  $I_c$  соотношением:

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I_c}, \quad (4.11)$$

где  $z$  — заряд иона.

Средние величины коэффициентов активности для различных ионов приведены в табл. 4.1.



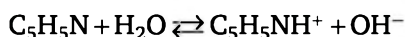
Средние величины коэффициентов активности ионов

Ионная сила раствора $I_c$	Коэффициент активности ионов $\gamma$			
	однозарядных	двухзарядных	трехзарядных	четырёхзарядных
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

В аналитической практике чаще всего имеют дело со смесью ионов, концентрации которых неизвестны заранее. Для таких систем применять коэффициенты активности нельзя.

#### 4.4. Протолитическая теория кислот и оснований

В соответствии с представлениями С. Аррениуса в число оснований не включались многие вещества, которые в растворах представляют свойства оснований. Например, пиридин, молекула которого не содержит гидроксильных групп, но, реагируя с водой, образует группы  $\text{OH}^-$ :



и ведет себя в растворе как слабое основание, хотя источником  $\text{OH}^-$ -групп является молекула не пиридина, а воды, в реакцию с которой вступает пиридин. Теорию Аррениуса нельзя применить ко многим соединениям, которые следовало бы причислить к солям, хотя их растворы проявляют характерные свойства кислоты или основания.

Более общую протолитическую теорию кислот и оснований, свободную от подобных недостатков, предложили в 1923 г. Й. Н. Бренстед и Т. М. Лоури (независимо друг от друга).

Теория Бренстеда — Лоури основана на особенностях иона водорода. Протон лишен электронной оболочки, он на пять порядков меньше других ионов и очень подвижен. Вещества, способные отдавать протон, называют *кислотами*, принимающие протон — *основаниями*. Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, — это *амфолиты*. Кислоты, основания и амфолиты могут иметь заряд.

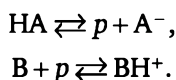
Например:

кислота (НА)	основание (В)	амфолит
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	
$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	

Окончание таблицы

кислота (НА)	основание (В)	амфолит
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	

Обратимые переносы протона ( $p$ ) от кислоты НА к основанию В называют кислотно-основными реакциями:



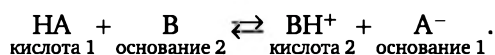
Кислота и основание, получившиеся при отдаче протона, составляют сопряженную пару: НА и  $\text{А}^-$ ,  $\text{ВН}^+$  и В.

Например:

$\text{CH}_3\text{COOH}$ кислота	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ основание
$\text{NH}_3 + \text{H}^+$ основание	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$ кислота
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}^+$ основание	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ кислота (ион пиридиния)
$\text{HS}^- + \text{H}^+$ основание	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{S}$ кислота

Сопряженные пары:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (кислота) и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (основание);  $\text{NH}_3$  (основание) и  $\text{NH}_4^+$  (кислота).

Все вещества лишь потенциально могут быть кислотами или основаниями; проявляют свои кислотные или основные свойства они лишь в протолитической реакции, объединяющей полуреакции:



При взаимодействии кислоты и основания образуются новые электролиты. «Нейтрализация», подразумевающая исчезновение кислоты и основания, не происходит.

Вещества — переносчики протонов называются *протолитами*.

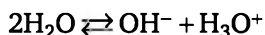
Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель. Растворители по признаку кислоты или основания подразделяют на три группы.

1. *Апротонные* растворители не обладают ни кислотными, ни основными свойствами (углеводороды и их галогенпроизводные).

2. *Протофильные* растворители характеризуются только основными свойствами (кетоны, простые эфиры, третичные амины).

3. *Амфипротные* растворители проявляют как кислотные, так и основные свойства (вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины).

Амфипротные растворители способны к передаче протона от одной молекулы растворителя к другой:

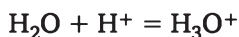


Процесс, в котором одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, другая — основания, называют *автопротолизом*. Катион, образующийся при автопротолизе, называется *лионием* ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , ион лиония воды, или гидроксоний), анион — *лиатом*.

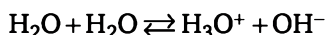
#### 4.5. Протолитическое равновесие. Ионное произведение воды

Согласно теории Бренстеда — Лоури кислоты и основания находятся в протолитическом равновесии.

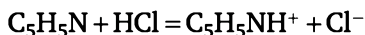
**Протолитическое равновесие.** В широком смысле — это равновесие, в котором участвует протон — ион  $\text{H}^+$ . В более узком смысле протолитическими называют реакции, в которых участвуют молекулы воды, отдающие или принимающие протоны:



В воде устанавливается протолитическое равновесие:



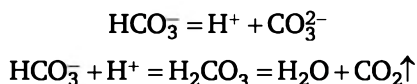
Прототропными называются реакции, в которых переносчиками протонов служат не молекулы воды, а частицы других веществ. Например, в реакции между молекулами пиридина и хлороводорода



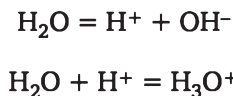
Ион водорода переносится от молекулы хлороводорода к молекуле пиридина без участия молекулы воды.

В дальнейшем под *протолитическими* реакциями и равновесиями будем подразумевать реакции и равновесия с участием протонов, реакциями *протолиза* будем называть реакции кислот или оснований с участием протонов.

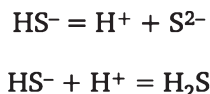
Вещества, способные как присоединять, так и отдавать протоны, называются *амфолитами* (или амфотерными веществами). Примеры амфолитов: вода, гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$ , гидросульфид-ион  $\text{HS}^-$  и др. Так, гидрокарбонат-ион может отдавать или принимать протоны:



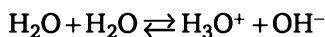
Вода, как указывалось выше, также способна либо отдавать протоны, либо присоединять их:



Аналогично для гидросульфид-иона:



**Ионное произведение воды.** Согласно современным представлениям в воде устанавливается протолитическое равновесие — автопротолиз воды:



или в упрощенном виде



В равновесии с ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  в жидкой воде могут находиться также ионы  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , однако их равновесная концентрация, по-видимому, невелика.

Вода — слабый электролит, поэтому за константу химического равновесия можно приближенно принять концентрационную константу равновесия  $K_c$ , выраженную через равновесные концентрации участников реакции (4.2):

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2},$$

и далее:  $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ .

При постоянной температуре константа равновесия постоянна. Концентрация воды также постоянна и равна 55,55 моль/л, т. е.  $[\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const}$ . Произведение двух постоянных величин  $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2$  обозначают символом  $K_B$ :

$$K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const} = K_B;$$

$$K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-], \quad (4.12)$$

или упрощенно:

$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (4.13)$$

Концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в жидкой воде, вычисленная по электрической проводимости, при  $T = 298\text{ K}$  равна  $10^{-7}$  моль/л.

Вводим в уравнение (4.13) концентрации водородных и гидроксид-ионов:

$$K_B = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ (моль}^2\text{/л}^2\text{)}. \quad (4.14)$$

Эту величину называют ионным произведением воды (постоянная воды). Следовательно, независимо от изменения концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в воде или в разбавленных водных растворах кислот, оснований и солей произведение их при постоянной температуре остается величиной постоянной.

Реакцию среды характеризуют концентрацией водородных ионов, концентрацию гидроксид-ионов  $OH^-$  легко вычислить, исходя из ионного произведения воды. Допустим, что к воде прибавили кислоту и концентрация ионов  $H^+$  достигла  $10^{-3}$  моль/л. Тогда концентрация ионов  $OH^-$  в растворе

$$[OH^-] = \frac{K_B}{[H^+]} = 10^{-14} : 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, как кислотность, так и основность раствора можно количественно характеризовать концентрацией водородных ионов.

В нейтральных растворах концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов. В кислых растворах концентрация ионов  $H^+$  больше, в щелочных — меньше  $10^{-7}$  моль/л.

Нейтральный раствор:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л.

Кислый раствор:  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л.

Щелочной раствор:  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л.

При повышении температуры степень ионизации жидкой воды увеличивается, значение  $K_B$  возрастает, что иллюстрируется, например, следующими данными:

$T, ^\circ\text{C}$	5	20	25	60	100
$K_B$	$0,185 \cdot 10^{-14}$	$0,681 \cdot 10^{-14}$	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$9,614 \cdot 10^{-14}$	$59 \cdot 10^{-14}$

Значения  $K_B$  очень малы, поэтому вместо них пользуются отрицательным десятичным логарифмом (показатель  $pK_B$ ) величины  $K_B$ . При комнатной температуре

$$pK_B = -\lg K_B = -\lg 10^{-14} = 14.$$

Обычно среду раствора характеризуют не концентрацией водородных ионов, а водородным показателем  $pH$  — отрицательным десятичным логарифмом концентрации водородных ионов:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (4.15)$$

Например, если концентрация водородных ионов  $[H^+] = 10^{-5}$  моль/л, то  $pH$  5; если  $[H^+] = 10^{-9}$  моль/л,  $pH$  9.

Очевидно, в нейтральных растворах  $pH = 7$ , кислых  $pH < 7$ , щелочных  $pH > 7$ . Это можно представить схемой (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Концентрация водородных ионов и водородный показатель

Гидроксидный показатель  $pOH$  — отрицательный логарифм концентрации гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (4.16)$$

Следовательно, показатель воды  $pK_B$  равен сумме водородного и гидроксидного показателей:

$$pK_B = pOH + pH, \quad (4.17)$$

т. е. сумма водородного и гидроксидного показателей для любого водного раствора есть величина постоянная. Из этого следует, что  $pH = 14 - pOH$  или  $pOH = 14 - pH$ . Зная  $pH$  или  $pOH$ , вычисляют концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов в растворе.

С изменением температуры  $pH$  нейтральных водных растворов несколько изменяется. Например, если при комнатной температуре  $pH = 7$  соответствует нейтральной среде, то при  $100^\circ C$  в нейтральных водных растворах  $pH = 6,12$ , при этом  $pH = 7$  соответствует слабощелочным растворам. Напротив, при  $5^\circ C$  нейтральные водные растворы имеют  $pH = 7,37$ , тогда как  $pH = 7$  отвечает слабокислой среде. Температурные изменения относительно невелики, однако при точных измерениях и расчетах их следует учитывать.

В уравнениях (4.13), (4.15) и (4.16) представлены равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов. Более строгими являются соотношения, выраженные через равновесные активности ионов ( $a$ ):

$$\left. \begin{aligned} pH &= -\lg a(H_3O^+), pOH = -\lg a(OH^-); \\ K_B &= a(H_3O^+) \cdot a(OH^-), \\ \text{или упрощенно: } K_B &= a(H^+) \cdot a(OH^-). \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

Для сильноразбавленных кислых и щелочных растворов результаты расчетов по уравнениям (4.13), (4.15) и (4.16), с одной стороны, и по уравнению (4.18) — с другой, практически совпадают. Для концен-

трированных растворов могут наблюдаться заметные различия и расчет рН и рОН следует проводить по уравнению (4.18).

#### 4.6. Примеры расчетов концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов, рН и рОН

**Пример 1.** Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе при рН 6,7.

*Решение.*  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , или  $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$ , т. е.  $\lg[\text{H}^+] = -6,7$ . Преобразуем отрицательный логарифм, чтобы только его характеристика (целое число) была отрицательной, а мантисса (дробная часть) стала положительной: к характеристике добавим «-1», к мантиссе добавим «+1»:  $-1 - 6 = -7$ ;  $+1 - 0,7 = +0,3$ .

После преобразования:  $\lg[\text{H}^+] = \bar{7},3$ .

Находим антилогарифм — это и есть концентрация ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

*Ответ:* в растворе при рН 6,7 концентрация ионов водорода равна  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**Пример 2.** В растворе рОН = 4,34. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов.

*Решение.* Вычислим водородный показатель по уравнению  $\text{pK}_\text{в} = \text{pH} + \text{pOH}$ :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,34 = 9,66.$$

Далее проводим расчеты, как в примере 1:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ или } \lg[\text{H}^+] = -9,66 = \bar{10},34.$$

Находим антилогарифм:  $[\text{H}^+] = 2,2 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

Аналогично вычисляем концентрацию гидроксид-ионов:

$$\text{pOH} = 4,34, \text{ или } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Следовательно:  $\lg[\text{OH}^-] = -4,34 = \bar{5},66$ .

Антилогарифм:  $[\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

*Ответ:* в растворе, рОН которого 4,34, концентрация ионов водорода  $2,2 \cdot 10^{-10}$  моль/л, гидроксид-ионов  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

#### 4.7. Определение рН раствора в ходе анализа

Качественно реакцию раствора определяют с помощью индикаторов, т. е. специальных реактивов, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов (табл. 4.2).



Окраска некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Реакция среды		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метиловый оранжевый	красная	оранжевая	желтая
Лакмус	красная	фиолетовая	синяя
Метиловый красный	розовая	оранжевая	желтая
Фенолфталеин	бесцветная	бесцветная	малиновая

Для приблизительного определения рН среды в ходе качественного анализа чаще всего пользуются следующими индикаторами: метиловым оранжевым, метиловым красным, лакмусом, феноловым красным, фенолфталеином и некоторыми другими. К отдельным пробам анализируемого раствора добавляют по 1—2 капли раствора индикатора. По действию раствора на индикаторы устанавливают приблизительную величину рН среды. Как качественной характеристики ее бывает достаточно. Для установления рН раствора применяют универсальные индикаторы — смесь нескольких индикаторов, которая дает гамму окрасок в определенном интервале рН. Широко распространенный универсальный индикатор ЗИВ-1 — сухая смесь пяти индикаторов: диметиламиноазобензола, бромтимолового синего, метилового красного, фенолфталеина и тимолфталеина. Каждая ампула универсального индикатора содержит обычно 0,16 г смеси, которую растворяют в 100 мл 80 %-ного этанола. В зависимости от рН раствора универсальные индикаторы приобретают окраску:

2 и менее	красно-розовую
3	красно-оранжевую
4	оранжевую
5	желто-оранжевую
6	лимонно-оранжевую
7	желто-зеленую
8	зеленую
9	сине-зеленую
10 и более	фиолетовую

Для установления рН растворов широко применяют различные виды индикаторной бумаги («Рижская», «Рифан», «Мультифан» и др.). Это обычная фильтровальная бумага, пропитанная раствором универсального индикатора. Например, универсальная индикаторная бумага «Рижская» предназначена для определения рН в интервале от 1 до 10. К каждой пачке индикаторной бумаги обычно прилагается

цветная шкала, показывающая окраску бумаги при различных значениях pH.

Все методы определения pH, основанные на применении реактивов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, называются *колориметрическими*. Они легко осуществимы и удобны для приблизительного установления pH. Для более точного и быстрого определения pH применяют потенциометрический метод (pH-метры, ионометры).

#### 4.8. Вычисление концентрации водородных ионов и pH в водных растворах кислот

**Вычисление концентраций водородных ионов в растворе одноосновной сильной кислоты.** Одноосновные сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.) в разбавленных растворах диссоциируют практически полностью (степень диссоциации  $\alpha = 1$ ) по схеме:  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ; концентрация водородных ионов практически равна концентрации кислоты ( $c_k$ ):  $[\text{H}^+] = c_k$ .

**Вычисление концентрации ионов водорода в растворе слабой одноосновной кислоты.** Слабые кислоты в водных растворах распадаются на ионы лишь в незначительной мере (степень диссоциации  $\alpha \ll 1$ ).

Например, равновесие в водном растворе слабого электролита — уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Для слабых электролитов степень диссоциации  $\alpha \ll 1$ , поэтому коэффициенты активности близки к единице, положение равновесия можно характеризовать концентрационной константой равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (4.19)$$

Активность растворителя (воды) остается постоянной, поэтому не учитывается в выражении константы равновесия.

Таким образом, равновесие, устанавливающееся при диссоциации уксусной кислоты, характеризуется константой равновесия  $K_c$ , которую можно назвать константой диссоциации (ионизации) уксусной кислоты, или константой кислотности уксусной кислоты ( $K_K$ ).

Если обозначить концентрацию диссоциированных молекул кислоты через  $x$ , то

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x,$$

концентрация недиссоциированных молекул:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{к}} - x.$$

Концентрация диссоциированных молекул  $x$  очень мала по сравнению с исходной концентрацией, поэтому принимаем, что  $(c_{\text{к}} - x) \approx c_{\text{к}}$ . Вводим эти обозначения в уравнение (4.19) и получаем

$$K_{\text{к}} = x^2 / c_{\text{к}},$$

откуда

$$x = \sqrt{K_{\text{к}} c_{\text{к}}}. \quad (4.20)$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} c_{\text{к}}}. \quad (4.21)$$

Прологарифмируем уравнение (4.21):

$$\lg[\text{H}^+] = 0,5(\lg K_{\text{к}} + \lg c_{\text{к}})$$

и поменяем знаки:

$$-\lg[\text{H}^+] = 0,5(-\lg K_{\text{к}} - \lg c_{\text{к}}). \quad (4.22)$$

В уравнении (4.22)  $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$  — водородный показатель,  $-\lg K_{\text{к}} = \text{p}K_{\text{к}}$  — показатель кислоты (чем больше  $\text{p}K_{\text{к}}$ , тем слабее кислота);  $-\lg c_{\text{к}} = \text{p}c_{\text{к}}$  — концентрационный показатель.

Вводим показатели в уравнение (4.22), получаем уравнение для расчета  $\text{pH}$  в растворе слабой одноосновной кислоты:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_{\text{к}} + \text{p}c_{\text{к}}). \quad (4.23)$$

Таким образом, для расчета  $\text{pH}$  в растворе слабой кислоты необходимо знать константу кислотности кислоты  $K_{\text{к}}$  и ее исходную концентрацию.

#### Пример

Рассчитайте  $\text{pH}$  раствора уксусной кислоты с исходной концентрацией ( $c_{\text{к}}$ ), равной 0,01 моль/л.

*Решение.* При комнатной температуре для уксусной кислоты

$$K_{\text{к}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ и } \text{p}K_{\text{к}} = 4,76.$$

Вводим данные в уравнение (4.23):

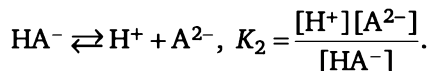
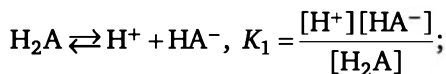
$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_{\text{к}} + \text{p}c_{\text{к}}) = 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 0,5(4,76 + 2) = 3,38.$$

*Ответ:*  $\text{pH}$  0,01 М раствора уксусной кислоты равен 3,38.

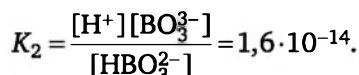
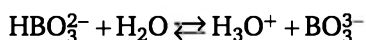
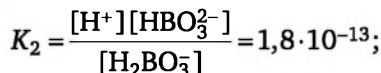
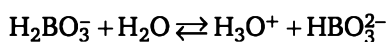
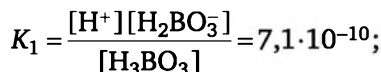
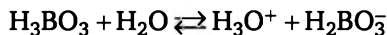
---

**Вычисление концентрации водородных ионов в растворе слабой многоосновной кислоты.** Многоосновные кислоты диссоциируют

в несколько ступеней, поэтому каждой из них отвечает своя константа диссоциации (константа кислотности):



Например, в растворах ортоборной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  устанавливаются равновесия (константы диссоциации приведены для 25 °C):



Константа диссоциации каждой последующей ступени меньше константы диссоциации предыдущей ступени обычно на несколько порядков.

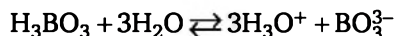
*Произведение всех констант ступенчатой диссоциации равно общей константе диссоциации*

$$K_1 K_2 \dots K_n = K_{\text{к}}.$$

Так, для ортоборной кислоты:

$$K_1 K_2 K_3 = K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36}.$$

Это значение константы диссоциации ортоборной кислоты по схеме



При расчете концентрации ионов водорода в растворах слабых многоосновных кислот учитывают, как правило, только первую ступень диссоциации. Следовательно, концентрацию водородных ионов рассчитывают по уравнению (4.21):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_K};$$

pH — по уравнению (4.23):  $\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 + \text{p}c_K)$ .

#### 4.9. Вычисление концентрации гидроксид-ионов, водородных ионов и pH в растворах оснований

**Вычисление концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов и pH в растворах сильных оснований.** В разбавленных растворах сильных оснований (NaOH, KOH и др.) степень диссоциации  $\alpha \approx 1$ , поэтому концентрация гидроксид-ионов практически равна концентрации основания. Обозначим концентрацию основания  $c_o$ ,  $[\text{OH}^-] = c_o$ .

Гидроксидный показатель

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg c_o. \quad (4.24)$$

Концентрацию ионов водорода вычисляют с учетом ионного произведения воды:

$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \text{ откуда } [\text{H}^+] = \frac{K_B}{[\text{OH}^-]}.$$

Водородный показатель:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ .

##### Пример

Вычислите  $[\text{OH}^-]$  и pH для 0,05 М раствора NaOH.

*Решение.* Находим концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = c_o = 0,05 \text{ моль/л.}$$

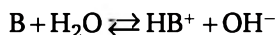
Рассчитываем гидроксидный показатель:

$$\text{pOH} = -\lg c_o = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,70 = 1,30.$$

Вычисляем водородный показатель:

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

**Вычисление концентрации водородных ионов, гидроксид-ионов и pH в растворах слабых оснований.** В соответствии с протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда — Лоури ионизацию однокислотного слабого основания В в водном растворе можно представить схемой



Константа равновесия (концентрационная константа):

$$K_c = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}. \quad (4.25)$$

Преобразуем уравнение (4.25):

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (4.26)$$

Произведение двух постоянных ( $K_c$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$ ) есть величина постоянная, называемая *константой диссоциации* (ионизации) слабого одно-кислотного основания, или *константой основности* основания  $K_o$ :

$$K_o = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (4.27)$$

Отрицательный логарифм константы основности называется *показателем константы основности*:

$$\text{p}K_o = -\lg K_o.$$

Обозначим концентрацию диссоциированных молекул через  $x$ , следовательно, концентрация  $[\text{OH}^-] = [\text{HB}^+] = x$ .

Концентрация недиссоциированных молекул:

$$[\text{B}] = c_o - x.$$

Если  $x < 3 \%$ , то концентрация недиссоциированных молекул практически равна исходной концентрации основания  $c_o$ . Вводим эти обозначения в уравнение (4.27):

$$K_o = \frac{x x}{c_o} = \frac{x^2}{c_o} \quad (4.28)$$

Из уравнения (4.28) находим концентрацию гидроксид-ионов ( $x$ ):

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_o c_o} \quad (4.29)$$

Логарифмируем уравнение (4.29):

$$\lg[\text{OH}^-] = 0,5(\lg K_o + \lg c_o)$$

и меняем знаки:

$$-\lg[\text{OH}^-] = 0,5(-\lg K_o - \lg c_o). \quad (4.30)$$

В уравнении (4.30)  $-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$  — гидроксидный показатель;  $-\lg K_o = \text{p}K_o$  — показатель основности;  $-\lg c_o = \text{p}c_o$  — концентрационный показатель основности:

$$\text{pOH} = 0,5(\text{p}K_o + \text{p}c_o). \quad (4.31)$$

Водородный показатель в растворе слабого основания вычисляем по уравнению (4.32):

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,5(pK_o + p c_o). \quad (4.32)$$

Согласно протолитической теории кислот и оснований при ионизации образуются сопряженные пары электролитов. Преобразуем уравнение (4.27), умножив и числитель, и знаменатель на концентрацию  $[H_3O^+]$ :

$$K_o = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \left[ \frac{H_3O^+}{H_3O^+} \right] = [H_3O^+][OH^-] \frac{[HB^+]}{[H_3O^+][B]}.$$

Произведение  $[H_3O^+][OH^-] = K_B$ , отношение  $[HB^+]/([H_3O^+][B])$  представляет собой величину, обратную константе кислотности  $1/K_K$ , отсюда получаем уравнение для расчета константы основности:

$$K_o = K_B / K_K, \text{ или } K_B = K_K K_o.$$

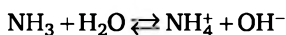
Итак, ионное произведение воды  $K_B$  равно произведению констант кислотности  $K_K$  и основности  $K_o$  сопряженной пары кислоты и основания.

Для показателя ионного произведения воды  $pK_B$  получаем уравнение (4.33):

$$pK_B = pK_K + pK_o. \quad (4.33)$$

### Пример

Вычислите pH в 0,01 M растворе аммиака.



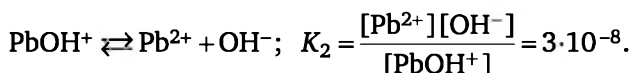
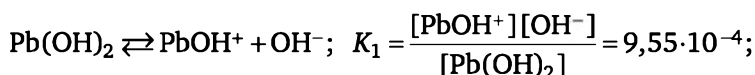
*Решение.* Константа диссоциации аммиака  $1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_o = 4,76$ .

Водородный показатель рассчитываем по уравнению (4.32):

$$pH = 14 - 0,5(pK_o - \lg c_o);$$

$$pH = 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 14 - 0,5(4,76 + 2) = 14 - 3,38 = 10,62.$$

Аналогично рассчитывают значение pH и для многокислотных оснований. Они диссоциируют ступенчато, каждой ступени диссоциации отвечает своя константа диссоциации — ступенчатая константа основности. Каждая последующая ступень характеризуется константой основности, на несколько порядков меньшей константы предыдущей стадии:

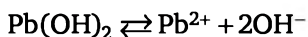




Как правило, расчеты проводят по первой константе диссоциации. Константа общей (или суммарной) диссоциации равна произведению констант диссоциации по отдельным ступеням:

$$K_o = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i.$$

Для гидроксида свинца с учетом двух ступеней диссоциации:

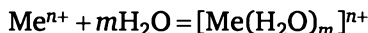


$$K_o = K_1 \cdot K_2 = 9,55 \cdot 10^{-4} \cdot 3,0 \cdot 10^{-8} = 2,865 \cdot 10^{-11}.$$

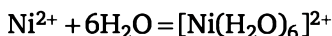
В приложении А, 5А приведены константы кислотности и основности некоторых слабых кислот и оснований.

#### 4.10. Гидролиз солей

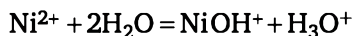
Ионы растворенного вещества могут по-разному взаимодействовать с молекулами растворителя (сольвента). Если при взаимодействии ионов растворенного вещества с молекулами растворителя ионы окружаются нейтральными молекулами растворителя с образованием *сольватокompлекса*, то такое явление называется *сольватацией*, для водных растворов — *гидратацией*. Типичный процесс гидратации — образование аквакомплексов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$  в водных растворах, в которых содержатся катионы металла  $\text{Me}^{n+}$ :



Например, может образоваться аквакомплекс  $\text{Ni}^{2+}$ :



От явлений сольватации и гидратации следует отличать процессы сольволиза и гидролиза, при которых молекулы растворителя (например, воды), взаимодействуя с ионами растворенного вещества, распадаются на составные части (ионы), вступающие в реакцию с ионами растворенного вещества. Пример реакции гидролиза — взаимодействие с водой тех же катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в водном растворе:



В этой схеме для краткости не указаны молекулы воды гидратной оболочки катиона  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таким образом, *сольволиз* — это процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя. Частный случай сольволиза — гидролиз.

**Гидролиз** — взаимодействие ионов растворенной соли с протонами (катионами водорода) или гидроксидными группами молекул воды. Дословно гидролиз означает «разложение водой».

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Соли, содержащие катионы сильных оснований и анионы сильных кислот, в водных растворах практически не гидролизуются. Следовательно, справедливо и такое определение: *гидролиз солей* — взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита (кислоты или основания).

Поскольку при этом ионы соли взаимодействуют с ионами  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  воды, гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Это происходит, когда равновесие диссоциации воды смещается в результате получения малодиссоциирующих электролитов.

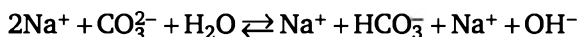
Гидролиз солей многоосновных слабых кислот или многокислотных слабых оснований происходит по ступеням. Известны три варианта гидролиза солей.

**1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой** (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), — это гидролиз по аниону, поскольку только анионы этих солей связывают протоны, образуя слабые электролиты.

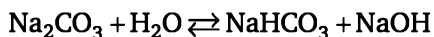
Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия в сокращенной молекулярно-ионной форме описывается схемой



В полной молекулярно-ионной форме

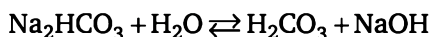
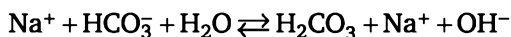


В молекулярной форме



В данном примере анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  взаимодействуют с протонами (катионами водорода) воды, при этом получаются анионы  $\text{HCO}_3^-$ , равновесие диссоциации воды смещается, в растворе накапливаются анионы  $\text{OH}^-$ , раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приобретает щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ).

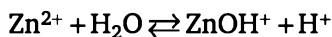
Вторую ступень гидролиза можно описать одним из следующих уравнений:



Образуется слабая кислота — угольная, накапливаются ионы  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 7$ ).

Вторая ступень гидролиза солей всегда выражена слабее, гидролиз протекает главным образом по первой ступени.

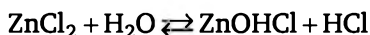
**2. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой** (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), — это гидролиз по катиону, так как только катионы этих солей связывают  $\text{OH}^-$ -ионы воды, образуя малодиссоциирующие основания. При этом если соль образована многокислотным основанием, гидролиз протекает по ступеням. Первая ступень гидролиза хлорида цинка в сокращенной молекулярно-ионной форме:



В полной молекулярно-ионной форме

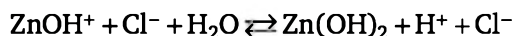
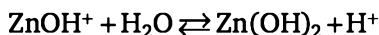


В молекулярной форме

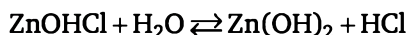


Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  связывают  $\text{OH}^-$ -ионы воды с образованием малодиссоциирующих катионов  $\text{ZnOH}^+$ , равновесие диссоциации воды смещается, в растворе накапливаются катионы  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ).

По второй ступени гидролизуется хлорид гидроксоцинка:



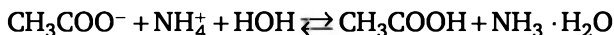
В молекулярной форме



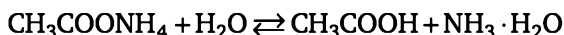
Вследствие накопления катионов  $\text{H}^+$  раствор приобретает кислую реакцию.

**3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой** (например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), происходит по катиону и аниону. Продукты гидролиза таких солей — слабые кислоты и слабые основания, одновременно связываются катионы  $\text{H}^+$  и анионы  $\text{OH}^-$  воды.

Например, уравнение гидролиза ацетата аммония:



В молекулярной форме



Такие соли подвергаются гидролизу полностью:



Поэтому сульфид алюминия в водном растворе не существует.

Количественно гидролиз солей характеризуют степенью гидролиза — отношением концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе ( $\alpha_r$ , %):

$$\alpha_r = \frac{c_r}{c} \cdot 100, \quad (4.34)$$

где  $c_r$  — концентрация гидролизованной соли, моль/л;  $c$  — исходная концентрация растворенной соли, моль/л.

Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие эту соль. Например, в 0,1 М растворе сульфида аммония степень гидролиза 100 %; это выше, чем в 0,1 М растворе карбоната аммония (86 %). Это объясняется тем, что константа диссоциации сероводородной кислоты по второй ступени  $K_2(\text{HS}^-) = 1,3 \cdot 10^{-13}$ , что значительно меньше константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени  $K_2(\text{HCO}_3^-) = 5,61 \cdot 10^{-11}$ .

Гидролиз солей — обратимый процесс, он характеризуется константой гидролиза  $K_r$ , представляющей собой константу равновесия гидролитической реакции.

Рассмотрим состояния равновесия гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например цианида калия:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]}, \text{ или } K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}. \quad (4.35)$$

Поскольку концентрация воды практически остается постоянной, то произведение константы равновесия  $K$  и концентрации воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  образует постоянную, называемую константой гидролиза:

$$K_r = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}. \quad (4.36)$$

Из уравнения диссоциации слабой циановодородной кислоты  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$  на основании закона действующих масс следует, что константа кислотности  $K_k$  равна

$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}, \quad (4.37)$$

откуда

$$[\text{HCN}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_k}. \quad (4.38)$$

Вводим уравнение (4.38) в уравнение (4.36) и получаем

$$K_r = \frac{[H^+][OH^-][CN^-]}{K_k[CN^-]}. \quad (4.39)$$

После сокращения  $[CN^-]$  и с учетом  $[OH^-][H^+] = K_b$  уравнение (4.39) принимает вид

$$K_r = \frac{K_b}{K_k}. \quad (4.40)$$

Таким образом, константа гидролиза щелочной соли (т. е. соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой) представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе.

#### Пример 1

Вычислите константу гидролиза цианида калия в растворе.

*Решение.* Константа диссоциации циановодородной кислоты  $K_k = 7,2 \cdot 10^{-10}$ ,

следовательно,  $K_r = \frac{K_b}{K_k} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ .

*Ответ:* константа гидролиза цианида калия  $K_r = 1,4 \cdot 10^{-5}$ .

Аналогичный вывод формулы для расчета константы гидролиза можно сделать и для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой. При этом константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации основания:

$$K_r = \frac{K_b}{K_o}, \quad (4.41)$$

где  $K_o$  — константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе соли.

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания, получающегося при гидролизе.

#### Пример 2

Вычислите константу гидролиза хлорида аммония, гидролизующегося с образованием аммиака.

*Решение.* В приложении А, 5А приведена константа диссоциации в растворе аммиака  $K(NH_3 \cdot H_2O) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ . Следовательно:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}}.$$

*Ответ:* константа гидролиза хлорида аммония  $K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .

Константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, вычисляют по уравнению

$$K_r = \frac{K_b}{K_o K_k}, \quad (4.42)$$

где  $K_o$  и  $K_k$  — соответственно константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты, образующихся в результате гидролиза соли.

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, представляет собой отношение ионного произведения воды к произведению констант диссоциации слабого основания и слабой кислоты, получающихся при гидролизе.

### Пример 3

Вычислите константу гидролиза ацетата аммония, гидролизующегося с образованием уксусной кислоты и аммиака.

*Решение.*  $K_k(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$  и  $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$  (см. приложение А, 5А).

Поэтому  $K_r = K_b / (K_o K_k) = 10^{-14} : (1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}) = 3 \cdot 10^{-5}$ .

*Ответ:* константа гидролиза ацетата аммония  $K_r = 3 \cdot 10^{-5}$ .

Между степенью и константой гидролиза имеется взаимосвязь. Например, для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, эта взаимосвязь имеет вид

$$\alpha_r = \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{K_b}{K_o K_k}}. \quad (4.43)$$

Следовательно, степень гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, пропорциональна корню квадратному из константы гидролиза.

### Пример 4

Вычислите степень гидролиза ацетата аммония.

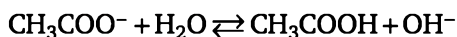
*Решение.*  $K_o(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_k(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ , следовательно,

$$\alpha_r = \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}}} = 5,3 \cdot 10^{-3}.$$

В процентах это составляет:  $5,3 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,53 \%$ .

*Ответ:*  $\alpha_r = 0,53 \%$ .

**Вычисление pH гидролизующихся солей.** Выведем уравнение для вычисления pH соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например ацетата натрия:



Поскольку при гидролизе ацетата натрия образуется равное количество молекул кислоты и ионов  $\text{OH}^-$ , т. е.  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ , уравнение константы гидролиза для этой соли имеет вид

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}}. \quad (4.44)$$

Концентрацию ацетат-ионов можно принять равной исходной концентрации соли  $c_{\text{с}}$ . Тогда уравнение (4.44) примет вид

$$\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{с}}}. \quad (4.45)$$

Концентрацию гидроксид-ионов находят из уравнения ионного произведения воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}^+]}. \quad (4.46)$$

Вводим выражение (4.46) в уравнение (4.45) и получаем

$$\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}} = \frac{K_{\text{в}}^2}{[\text{H}^+] \cdot c_{\text{с}}}, \text{ откуда } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{в}} K_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}}. \quad (4.47)$$

Логарифмируя уравнение (4.47) и меняя знаки, получаем уравнение для вычисления pH щелочной соли:

$$-\lg[\text{H}^+] = -0,5 \lg K_{\text{в}} - 0,5 \lg K_{\text{к}} + 0,5 \lg c_{\text{с}},$$

или, учитывая, что  $K_{\text{к}} = 10^{-14}$  и  $-\lg K_{\text{к}} = \text{p}K_{\text{к}}$  (при 298 К), находим

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \text{p}K_{\text{к}} + 0,5 \lg c_{\text{с}}. \quad (4.48)$$

#### Пример

Вычислите pH 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

$K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ;  $c = 0,1$  моль/л. Вводя эти данные в формулу (4.48), получаем:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(-\lg 1,86 \cdot 10^{-5}) + 0,5 \lg 0,1 = 7 + 2,36 - 0,5 = 8,86.$$

Аналогично выводится уравнение для вычисления pH растворов солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой; при этом учитывается константа диссоциации слабого основания  $K_{\text{о}}$ :

$$\text{pH} = 7 - 0,5 \text{p}K_{\text{о}} - 0,5 \lg c_{\text{с}}, \quad (4.49)$$

где  $\text{p}K_{\text{о}}$  — отрицательный логарифм константы диссоциации слабого основания;  $c_{\text{с}}$  — концентрация соли, моль/л.



Для солей, образованных слабой одноосновной кислотой и слабым основанием, рН вычисляют по уравнению

$$\text{pH} = 7 + 0,5\text{p}K_{\text{к}} - 0,5\text{p}K_{\text{о}}, \quad (4.50)$$

где  $\text{p}K_{\text{к}}$  — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабой кислоты;  $\text{p}K_{\text{о}}$  — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабого основания.

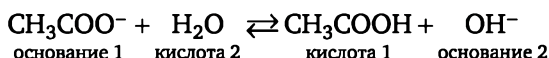
### Пример

Вычислите рН раствора ацетата аммония.

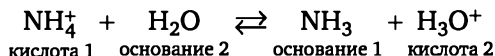
*Решение.* Вычислим рН раствора по уравнению (4.50):

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot 4,73 - 0,5 \cdot 4,75 = 7 + 2,37 - 2,38 = 6,99.$$

Гидролиз в соответствии с протолитической теорией — это реакция между кислотой или основанием и молекулами воды. Например, ацетат-ион — акцептор протона — взаимодействует с водой, как с кислотой:



Катион аммония  $\text{NH}_4^+$  — донор протона — реагирует с водой, как с основанием:



По представлениям Й. Бренстеда, гидролиз — не особый процесс в водных растворах, а обычная реакция перехода протона от кислоты к основанию, так как вода может проявлять свойства и кислоты, и основания.

Исследования продуктов гидролиза показали, что в водных растворах солей присутствуют комплексные соединения. Гидролиз солей связан с образованием гидратной оболочки иона. Например, гидролиз соли алюминия происходит по стадиям. Сначала соль диссоциирует на ионы:



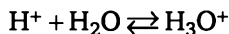
Катион  $\text{Al}^{3+}$  гидратируется с получением аквакомплекса:



В гидратной оболочке одна из молекул воды теряет протон, обуславливающий кислую среду раствора:



протон переходит в ион гидроксония:

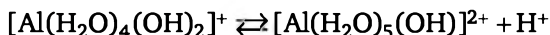


В целом равновесие гидролиза соли алюминия можно описать схемой

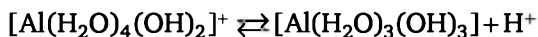


т. е. гидратированные катионы алюминия связывают гидроксид-ионы воды, причем происходит перестройка внутренней сферы комплекса.

Однако этим изменение гидратированного иона не ограничивается. Образовавшийся ион теряет второй протон:



возможна также потеря третьего протона:



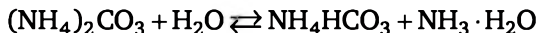
который также переходит в ион гидроксония. Но растворимость гидроксида алюминия мала, он осаждается:



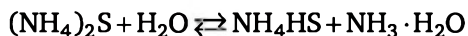
и равновесие сдвигается вправо.

Аналогично гидролизуются соли  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и некоторых других металлов.

В аналитической практике гидролиз солей часто мешает выполнению аналитических реакций и его приходится подавлять. Например, при осаждении катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  карбонатом аммония для подавления гидролиза этого реагента прибавляют раствор аммиака:



При осаждении  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  действием сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  также необходимо для подавления гидролиза добавлять  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

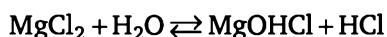


Гидроксиды, образуемые этими катионами, являются слабыми основаниями, и соли их сильно гидролизуются. Наиболее распространены соли сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Растворы таких солей имеют кислую реакцию, и поэтому перед осаждением катионов их нейтрализуют. Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и др.), гидролизуются так сильно, что практически в водных растворах не существуют. Напри-

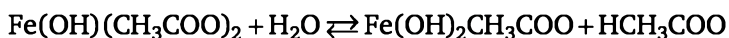
мер, хотя большинство катионов третьей группы осаждается сульфидом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в виде сульфидов, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  осаждаются в виде гидроксидов  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это происходит потому, что концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся в растворе при гидролизе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , достаточна, чтобы произведения растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  были превышены и гидроксиды выпали в осадок. Для других катионов это не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в слабый электролит, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз солей учитывают и при выполнении ряда других аналитических операций. Так, в ходе анализа смеси катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  после выпаривания раствора удаляют осадок основного хлорида магния  $\text{MgOHCl}$ , образующегося в результате гидролиза соли магния:



В ходе анализа ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  удаляют из раствора действием ацетата натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . При этом в осадок выпадают не средние, а основные соли, также образующиеся в результате гидролиза ацетатов:



Таким образом, не всегда гидролиз солей препятствует выполнению аналитических операций. Нередко его применяют для обнаружения или отделения ионов.

## 4.11. Буферные системы

**Буферные системы (буферные растворы)** — растворы, способные сохранять более или менее постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований. Такие растворы могут содержать одно вещество либо смесь веществ. К буферным растворам отдельных веществ относятся, например, насыщенный водный раствор гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (pH 3,567 при 25 °C), водный раствор (с концентрацией 0,05 моль/л) гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (pH 4,008 при 25 °C), водный раствор (с концентрацией 0,05 моль/л) тетрабората натрия (буры)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (pH 9,18 при 25 °C и pH 9,07 при 38 °C).

Примерами буферных систем из смеси веществ могут служить водные растворы, содержащие:

— хлороводородную кислоту и глицин:  $\text{HCl} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (поддерживает pH в интервале 1,10—3,50);

— гидроксид натрия и гидрофталат калия:  $\text{NaOH} + \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (поддерживает pH в интервале 4,00—6,20);

— однозамещенный ортофосфат калия и двузамещенный ортофосфат натрия:  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  (поддерживает pH в интервале 4,80—8,00);

— уксусную кислоту и ацетат натрия:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  (поддерживает pH в интервале 3,8—6,3).

Универсальную буферную смесь готовят, смешивая растворы ортофосфорной, уксусной и борной кислот с раствором гидроксида натрия (поддерживает pH в широком интервале 1,81—11,98).

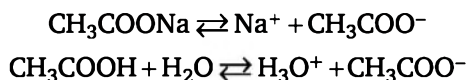
Часто применяют буферные растворы, содержащие смесь слабой кислоты и ее соли (например, муравьиная кислота и формиат натрия  $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$  — формиатный буферный раствор) или смесь слабого основания и соли этого основания (например, аммиак и хлорид аммония  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  — аммонийный буферный раствор).

Для поддержания заданного постоянного значения pH буферный раствор готовят, смешивая точно рассчитанные количества компонентов.

Рассмотрим подробнее два типа буферных систем: систему, содержащую слабую кислоту и ее соль, и систему, содержащую слабое основание и его соль.

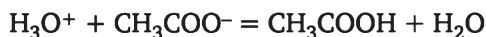
#### 4.1.1.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль

Пример такой системы — ацетатная буферная смесь: водный раствор, содержащий слабую уксусную кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее соль — ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Ацетат натрия (сильный электролит) в водном растворе распадается на ионы полностью, уксусная кислота (слабый электролит) — лишь частично:



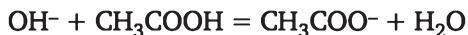
Последнее равновесие сильно смещено влево, так как диссоциация уксусной кислоты подавляется в присутствии ацетат-ионов.

Буферное действие ацетатной смеси заключается в следующем: если в буферную смесь прибавляют небольшой объем сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты, которые могли бы привести к изменению pH раствора, связываются ацетат-ионами в малодиссоциирующую уксусную кислоту:



При этом баланс ионов водорода в растворе практически не нарушается, pH раствора сохраняется постоянным.

Если к этому раствору прибавить небольшой объем щелочи, то гидроксид-ионы щелочи связываются уксусной кислотой с образованием воды, pH раствора также практически не изменится:



Рассчитаем pH в ацетатном буферном растворе. Концентрационная константа кислотной диссоциации уксусной кислоты:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{к}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (4.51)$$

Степень диссоциации уксусной кислоты значительно меньше единицы ( $\alpha = 0,0132$ ), поэтому равновесная концентрация недиссоциированной кислоты  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  приблизительно равна исходной концентрации кислоты  $c_{\text{к}}$ , равновесная концентрация ацетат-ионов  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  приблизительно равна исходной концентрации ацетата натрия  $c_{\text{с}}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{к}}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{с}}$ .

Уравнение (4.51) примет вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{к}}c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}, \text{ или } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{к}}c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}. \quad (4.52)$$

После логарифмирования уравнения (4.52) и умножения на  $-1$  получаем

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{к}} - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}. \quad (4.53)$$

Вводим в уравнение (4.53) вместо отрицательных логарифмов показатели:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ;  $\text{p}K_{\text{к}} = -\lg K_{\text{к}}$ , получаем уравнение для расчета pH буферной системы, состоящей из слабой кислоты и ее соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg c_{\text{к}} + \lg c_{\text{с}}, \quad (4.54)$$

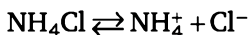
где  $\text{p}K_{\text{к}}$  — показатель константы диссоциации слабой одноосновной кислоты;  $c_{\text{к}}$  и  $c_{\text{с}}$  — исходные концентрации слабой кислоты и соли, моль/л.

Уравнение (4.54) применяют для расчета pH буферных систем, содержащих слабую одноосновную или многоосновную кислоту и ее соль (в расчете используют константу первой ступени диссоциации).

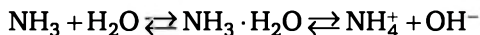
#### 4.11.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль

Рассмотрим равновесие в аммонийной буферной смеси — в водном растворе аммиака и хлорида аммония  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Хлорид аммония как сильный электролит распадается на ионы полностью:

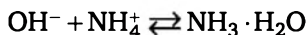


Аммиак в водном растворе — слабое основание и диссоциирует лишь в незначительной степени:



Если к аммонийной буферной смеси прибавить небольшое количество сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты связываются с гидроксидными группами, образующимися при ионизации аммиака. Уменьшение гидроксидных групп компенсируется за счет дальнейшей ионизации водного аммиака. В итоге pH буферной смеси практически не изменяется.

Если к аммонийному буферному раствору прибавить небольшое количество щелочи, то гидроксидные группы щелочи связываются катионами аммония с образованием практически не диссоциирующего в данных условиях аммиака:



Поэтому pH раствора практически не изменяется.

Рассчитаем pH аммонийного буферного раствора.

Концентрационная константа (константа основности  $K_o$ ) равновесия  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  равна

$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}, \text{ откуда } [\text{OH}^-] = K_o \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (4.55)$$

При незначительной степени ионизации ( $\alpha = 0,013$ ) равновесная концентрация аммиака  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  практически равна его исходной концентрации  $c_o$ , равновесная концентрация  $[\text{NH}_4^+]$  приближенно равна исходной концентрации хлорида аммония  $c_c$ :  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \approx c_o$ ;  $[\text{NH}_4^+] \approx c_c$ .

Концентрация  $[\text{OH}^-]$  равна

$$[\text{OH}^-] = K_o \frac{c_o}{c_c}. \quad (4.56)$$

После логарифмирования и умножения на  $-1$  получаем уравнение (4.56) в виде

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_o - \lg \frac{c_o}{c_c}. \quad (4.57)$$

Вводим показатели:  $-\lg[\text{OH}] = \text{pOH}$ ;  $-\lg K_o = \text{p}K_o$  и преобразуем уравнение (4.57):

$$\text{pOH} = \text{p}K_o - \lg \frac{c_o}{c_c}. \quad (4.58)$$

С учетом соотношения (4.17) имеем

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_o + \lg c_o - \lg c_c, \quad (4.59)$$

где  $\text{p}K_o$  — показатель константы основности слабого однокислотного основания;  $c_o$  и  $c_c$  — соответственно исходные концентрации слабого основания и его соли, моль/л.

Уравнение (4.59) применяют для расчета pH буферной смеси, содержащей слабое однокислотное основание и его соль.

#### 4.11.3. Буферная емкость. Применение буферных систем в анализе

Способность буферных растворов противодействовать изменению pH при прибавлении к ним кислоты или щелочи является ограниченной и характеризуется буферной емкостью.

**Буферная емкость** ( $\beta$ ) — количество вещества эквивалентов сильного основания или сильной кислоты, прибавление которого к 1 л буферного раствора вызывает изменение pH на единицу.

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси и отношения между этими концентрациями. Разведение заметно не влияет на изменение pH, но сильно отражается на буферной емкости.

Буферную емкость приближенно рассчитывают по уравнению

$$\beta = \frac{cV}{(\text{pH}_1 - \text{pH}_0) \cdot V_6}, \quad (4.60)$$

где  $c$  — концентрация сильной кислоты или основания, моль/л;  $V$  — объем добавленной кислоты или основания, л;  $\text{pH}_0$  и  $\text{pH}_1$  — водородные показатели до и после добавления сильной кислоты или основания;  $V_6$  — объем буферного раствора, л.

Для более точного расчета учитывают концентрации компонентов буферной смеси, константы диссоциации кислоты или основания (см. уравнение (4.61)).

Буферные смеси играют большую роль в регулировании жизнедеятельности организмов, в которых должно сохраняться постоянство pH крови, лимфы и других жидкостей. Например, в крови человека с помощью соответствующих буферных систем поддерживается постоянное значение pH, приблизительно равное 7,4.

В качественном и количественном анализе буферные системы применяют, когда необходимо поддерживать постоянное значение pH среды. Например, при комплексонометрическом определении катионов некоторых металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.) применяют аммонийную буферную смесь.

Ацетатный буферный раствор используют при отделении  $\text{Ba}^{2+}$  от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  с помощью дихромат-ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , применяют при определении катионов  $\text{Ni}^{2+}$  с помощью диметилглиоксима (реактива Чугаева).

В формиатном буферном растворе можно осаждать  $\text{Zn}^{2+}$  сероводородом.



## 4.12. Значение кислотно-основных равновесий в сельскохозяйственном анализе

Роль кислот и оснований в почвообразовании, жизнедеятельности растений и животных связана с важнейшими биологическими процессами. При повышении кислотности почвы жизнедеятельность бактерий угнетается, нарушается микробное разложение органических веществ и происходит накопление аммония вместо нитратов. Буферные растворы обеспечивают химическую устойчивость и нормальную работу ферментативных систем, так как многие ферменты могут функционировать только в определенных, достаточно узких диапазонах pH. Усвоение питательных веществ из почвы растениями происходит в слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде.

В агрохимической практике, почвоведении, зоотехнии широко применяют методы анализа, в которых используются в качестве реагентов различные кислоты, основания, буферные растворы. Например, определение реакции почв относится к числу наиболее распространенных анализов как в теоретических, так и в прикладных исследованиях. При этом различают актуальную (активную), обменную и гидролитическую формы кислотности. Для выяснения степени засоленности почв определяют щелочность, обусловленную присутствием анионов слабых кислот (угольная, кремниевая, органические кислоты).

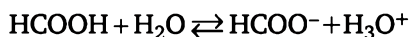
При анализе почв, растений, кормов в качестве экстрагентов применяют кислоты, щелочи, буферные растворы. При выполнении аналитических определений возникает необходимость нейтрализации сильных кислот или оснований, создания определенной реакции среды.

Кислотно-основные равновесия — это основа кислотно-основного титрования, применяемого в сельскохозяйственном анализе для определения азота, аминокислот, полипептидов, кислотного числа масел и других химических показателей, необходимых для оценки плодородия почв, роста и развития растений, качества получаемой продукции.

## 4.13. Примеры расчетов

**Пример 1.** Рассчитайте концентрацию формиат-ионов  $\text{HCOO}^-$  в водном растворе муравьиной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л. Константа кислотной диссоциации муравьиной кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение.** Муравьиная кислота как слабый электролит в водном растворе диссоциирует:



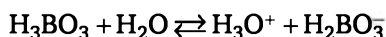
Константа кислотной диссоциации  $K_{\text{к}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}]$ . Равновесные концентрации  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и  $[\text{HCOO}^-]$  одинаковы, так как при диссоциации из одной молекулы муравьиной кислоты образуются

по одному иону гидроксония и формиат-иону. Равновесную концентрацию муравьиной кислоты  $[\text{НСООН}]$  можно принять равной ее исходной концентрации в растворе, поскольку степень ионизации мала. Поэтому  $K_{\text{к}} = [\text{НСОО}]^2 / c(\text{НСООН})$ , или  $1,8 \cdot 10^{-4} = [\text{НСОО}]^2 : 0,05$ . Решая это уравнение относительно  $[\text{НСОО}]$ , получаем

$$[\text{НСОО}] = \sqrt{0,05 \cdot (1,84 \cdot 10^{-4})} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

**Пример 2.** Рассчитайте pH водного раствора, содержащего в 1 л 3,0 г ортоборной кислоты. Константа кислотной диссоциации этой кислоты по первой ступени  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{p}K_1 = 9,15$ . Диссоциацией по второй и третьей ступеням можно пренебречь.

*Решение.* Диссоциации ортоборной кислоты в водном растворе по первой ступени:



Константа кислотности  $K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-] / [\text{H}_3\text{BO}_3]$ . Для расчета pH слабых кислот можно записать  $\text{pH} = 0,5[\text{p}K_1 - \lg c(\text{H}_3\text{BO}_3)]$ , где  $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$  — исходная концентрация раствора ортоборной кислоты, моль/л. Рассчитаем  $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$  по формуле

$$c = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})V_{\text{p}}},$$

где  $m(\text{B})$  — масса растворенного вещества, г;  $M(\text{B})$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V_{\text{p}}$  — объем раствора, л:

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{M(\text{H}_3\text{BO}_3)V_{\text{p}}} = 30 : 61,833 = 0,049 \text{ моль/л,}$$

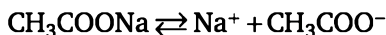
где  $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,833$  — молярная масса ортоборной кислоты, г/моль;  $V_{\text{p}} = 1$  л.

Вычислим pH раствора:

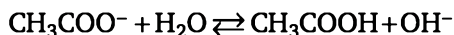
$$\text{pH} = 0,5(9,15 - \lg 0,049) = 5,23.$$

**Пример 3.** Рассчитайте константу гидролиза  $K_{\text{г}}$ , степень гидролиза ацетат-ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в водном растворе ацетата натрия с концентрацией 0,1 моль/л и значение pH этого раствора. Константа кислотной диссоциации уксусной кислоты  $K_{\text{к}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_{\text{к}} = 4,76$ .

*Решение.* Ацетат натрия как сильный электролит в водном растворе полностью диссоциирует:



Образовавшиеся ацетат-ионы подвергаются гидролизу:



Концентрационная константа гидролиза

$$K_r = \frac{K_B}{K_K},$$

где  $K_B$  — постоянная воды,  $10^{-14}$ ;  $K_K$  — константа диссоциации уксусной кислоты.

Константа гидролиза ацетат-иона

$$K_r = 10^{-14} : 1,74 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Для расчета степени гидролиза  $\alpha_r$  используем уравнение  $\alpha_r = \sqrt{K_K / c_0}$ , где  $c_0 = c(\text{CH}_3\text{OONa})$ :

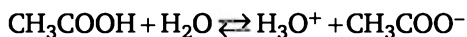
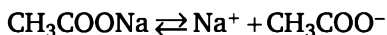
$$\alpha_r = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-5} : 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-5} \text{ (или } 7,55 \cdot 10^{-3} \% \text{)}.$$

Значение pH раствора рассчитываем по уравнению (4.48):

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_K + \lg c_0) = 7 + 0,5(4,76 + \lg 0,100) = 8,9.$$

**Пример 4.** Рассчитайте pH буферного раствора, 1 л которого содержит 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты  $K_K = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_K = 4,76$ .

*Решение.* В ацетатной буферной системе устанавливаются равновесия:



$\text{pH} = \text{p}K_K - \lg(c_K/c_C)$ , где  $c_K = 0,1$  моль/л — концентрация уксусной кислоты и  $c_C = 0,01$  моль/л — концентрация ацетата натрия. Вычислим pH:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg(0,1 : 0,01) = 3,76.$$

**Пример 5.** Рассчитайте буферную емкость  $\beta$  ацетатной буферной смеси, содержащей в 1 л раствора 0,01 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты  $K_K = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_K = 4,76$ .

*Решение.* Рассчитаем pH рассматриваемой буферной смеси по уравнению (4.54):

$$\text{pH} = \text{p}K_K - \lg(c_K/c_C) = 4,76 - \lg(0,01 / 0,01) = 4,76.$$

Вычислим буферную емкость по уравнению

$$\beta = \frac{2,303 \cdot (c_K + c_C) \cdot K_K [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_K + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}, \quad (4.61)$$

где  $c_k$  и  $c_c$  — концентрации соответственно кислоты и соли, моль/л;  $K_k$  — константа диссоциации кислоты;  $[H_3O^+]$  — концентрация ионов водорода, моль/л.

Концентрацию ионов водорода вычислим, исходя из величины pH:  $pH = -\lg[H_3O^+] = 4,76$ .

Находим антилогарифм — концентрацию ионов водорода:  $[H_3O^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Вычислим буферную емкость по уравнению (4.61):

$$\beta = [2,303(0,01 + 0,01) \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}] : (1,74 \cdot 10^{-5} + 1,74 \cdot 10^{-5})^2 = 1,15 \cdot 10^{-2}.$$

## Контрольные вопросы и задания

1. Что называют степенью диссоциации электролита? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.

2. Какая зависимость существует между константой и степенью диссоциации электролита? Сформулируйте закон разведения Оствальда.

3. Что такое коэффициент активности иона и ионная сила раствора?

4. Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  в 0,1 М растворе  $H_2S$  при 25 °С (без учета второй ступени диссоциации кислоты).

Ответ:  $[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

5. В 1 л раствора содержится 2,5608 г уксусной кислоты. Вычислите концентрацию ионов  $H^+$  и степень диссоциации кислоты (константа диссоциации  $CH_3COOH$  при 25 °С равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

Ответ:  $[H^+] = 0,0008$  моль/л,  $\alpha = 0,02$  (2 %).

6. Вычислите ионную силу: а) 0,03 М раствора  $BaCl_2$ ; б) 0,01 М раствора  $HCl$ ; в) смеси растворов 0,1 М  $HCl$  и 0,2 М  $CaCl_2$ .

Ответ: а) 0,09; б) 0,1; в) 0,7.

7. Вычислите pH буферных смесей, содержащих: а) 0,01 М  $CH_3COOH$  и 0,01 М  $KCH_3COO$ ; б) 0,01 М  $HCH_3COO$  и 0,05 М  $KCH_3COO$ ; в) 0,5 М  $HCH_3COO$  и 0,01 М  $KCH_3COO$ .

Ответ: а) 4,73; б) 6,43; в) 3,03.

8. Чему равен pH раствора, содержащего 0,056 моль/л  $NH_4OH$  и 0,1 моль/л  $NH_4Cl$ ?

Ответ: pH 9,00.

9. Вычислите pH растворов, содержащих: а)  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H^+$ ; б) 0,008 моль/л  $OH^-$ .

Ответ: а) 3,7; б) 11,9.

10. Чему равен pH: а) 0,005 М раствора  $HCl$ ; б) 0,015 М раствора  $KOH$ ?

Ответ: а) 2,30; б) 12,18.

11. Вычислите  $[H^+]$  и pH раствора, содержащего в 1 л 0,06 моль уксусной кислоты и 0,02 моль ацетата натрия.

Ответ:  $[H^+] = 5,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH 4,27.

12. Вычислите константы гидролиза: а) хлорида аммония; б) цианида аммония.

Ответ: а)  $5,6 \cdot 10^{-10}$ ; б) 0,78.

13. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?

14. Напишите уравнения гидролиза: сульфата цинка, сульфата меди, карбоната аммония, хлорида железа(III) по схеме ступенчатого гидролиза.

15. Какие факторы усиливают гидролиз солей? Как смещается равновесие гидролиза сульфида аммония при добавлении к раствору соли гидроксида аммония?

16. Рассчитайте концентрацию ионов аммония  $\text{NH}_4^+$ , степень ионизации аммиака и значение pH в водном растворе аммиака с концентрацией  $c(\text{NH}_3) = 0,02$  моль/л. Константа основности аммиака  $K_o = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_o = 4,76$ .

Ответ:  $5,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 0,03; 10,8.

17. Рассчитайте степень гидролиза  $\alpha_t$  и значение pH водного раствора нитрата аммония, содержащего  $8,0 \cdot 10^{-3}$  г/мл этой соли. Константа основности аммиака  $K_o = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK_o = 4,76$ .

Ответ:  $7,6 \cdot 10^{-5}$ ; 5,14.

18. Рассчитайте приближенно pH водного раствора цианида аммония, гидролизующегося по катиону и аниону. Концентрация раствора равна 0,10 моль/л. Для синильной кислоты и аммиака, образующихся при гидролизе,  $pK_k = 9,30$  и  $pK_o = 4,76$  соответственно.

Ответ: 9,27.

19. Рассчитайте значение pH аммиачного буферного раствора, в 1 л которого содержатся 0,1 моль аммиака и 0,2 моль нитрата аммония. Константа основности аммиака  $K_o = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK_o = 4,76$ .

Ответ: 8,93.

20. Рассчитайте значение pH буферной смеси, содержащей в 1 л раствора 0,1 моль гидрофосфата натрия и 0,30 моль дигидрофосфата натрия. Константа диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени равна  $K_k = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $pK_k = 7,21$ .

Ответ: 6,73.

21. Рассчитайте буферную емкость аммиачной буферной смеси, если при прибавлении 0,001 моль хлороводородной кислоты к 100 мл этого раствора значение pH уменьшилось на 0,09.

Ответ: 0,11.

## Глава 5

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

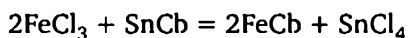
В аналитической химии окислительно-восстановительные реакции используют как в качественном, так и в количественном анализе. Многие элементы существуют в разных степенях окисления, образуя соединения, резко отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам. Аналитические реакции катионов  $Mn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ , галогенид-анионов и других представляют собой окислительно-восстановительные процессы. В количественном анализе широкое применение находит окислительно-восстановительное титрование, в котором в качестве реагентов используют окислители или восстановители.

Точность аналитических определений во многом зависит от окислительно-восстановительных потенциалов участников реакции, умения аналитика определить направление и глубину протекания окислительно-восстановительных реакций, создать условия, обеспечивающие протекание реакции в соответствии со стехиометрическими коэффициентами.

### 5.1. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции)

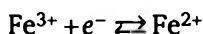
Многие реакции, используемые в аналитической химии, являются окислительно-восстановительными. *Окислительно-восстановительными* (ОВ), или редокс-реакциями, называют реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов реагирующих веществ.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



или в ионной форме:  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ .

Железо из трехвалентного ( $Fe^{3+}$ ) переходит в двухвалентное ( $Fe^{2+}$ ), степень окисления его уменьшается:



Процесс присоединения электронов называется *восстановлением*. Вещества, атомы или ионы которых в ходе реакции приобретают элек-

троны, называют *окислителями*. В данном примере ионы трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) являются окислителями (акцепторами электронов).

Олово из двухвалентного ( $\text{Sn}^{2+}$ ) переходит в четырехвалентное ( $\text{Sn}^{4+}$ ), степень окисления его увеличивается:



Процесс отдачи электронов называется *окислением*. Вещества, атомы или ионы которых в ходе реакции отдают электроны, называют *восстановителями*. Ионы двухвалентного олова ( $\text{Sn}^{2+}$ ) являются восстановителями (донорами электронов).

Процессы с присоединением и с отдачей электронов рассматривают как полуреакции восстановления и окисления соответственно. Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов (восстановитель), должен быть и акцептор (окислитель). При этом общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для уравнивания числа отдаваемых и присоединяемых электронов чаще всего используют метод электронного баланса. Для рассматриваемой нами окислительно-восстановительной реакции полуреакции должны быть записаны в следующем виде:

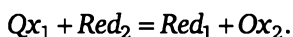
	Процесс	Коэффициенты
Окислитель $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Восстановления	2
Восстановитель $\text{Sn}^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$	Окисления	1

Переход  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  формально означает присоединение 1 моль электронов, а переход  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$  — потерю 2 моль электронов. Следовательно, 1 моль ионов  $\text{Sn}^{2+}$  восстановит 2 моль ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Найденные коэффициенты подставляют в уравнение реакции.

В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называют *окисленной формой* (*Ox*), а вещество в более низкой степени окисления — *восстановленной формой* (*Red*). Окисленная и восстановленная формы вещества составляют сопряженную пару — редокс-пару.

*Редокс-пара* — система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны. При написании окисленная и восстановленная формы разделяются вертикальной чертой:  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  — окисленная форма  $\text{Fe}^{3+}$ , восстановленная форма  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$  — окисленная форма  $\text{Sn}^{4+}$ , восстановленная форма  $\text{Sn}^{2+}$ . В общем виде:  $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$ ,  $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$ .

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют по крайней мере две редокс-пары:

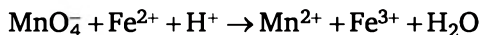




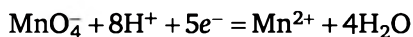
**Ионно-электронный метод составления окислительно-восстановительных реакций (ОВР).** Часто при окислительно-восстановительных реакциях перестраивается структура веществ, при этом участвуют другие компоненты (катионы водорода, вода и др.). В этом случае применяют ионно-электронный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Этот метод основан на составлении частных уравнений реакций восстановления ионов (молекул) окислителя и окисления ионов (молекул) восстановителя с последующим суммированием их в общее уравнение. Для этого необходимо составить ионную схему реакции. Не изменяющиеся в результате реакции ионы в ионную схему не включаются. Рассмотрим реакцию окисления железа(II) перманганатом калия в кислой среде:



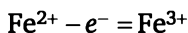
Ионная схема реакции:



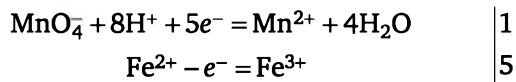
Частное уравнение восстановления иона-окислителя:



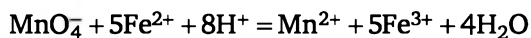
Ионы водорода связывают атомы кислорода перманганат-иона в воду. Частное уравнение окисления иона-восстановителя:



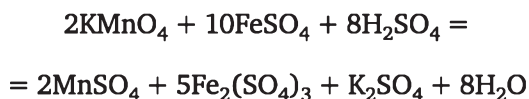
Объединив частные ионно-электронные уравнения, находим коэффициенты, чтобы число моль потерянных электронов стало равно числу приобретенных.



Общее ионно-молекулярное уравнение:



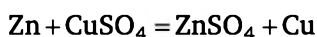
Вернемся к молекулярному уравнению. В качестве среды взята серная кислота, в ходе реакции образуется сульфат железа(III), молекула которого содержит два атома железа. В связи с этим найденные коэффициенты необходимо удвоить, а уравнение реакции следует записать:



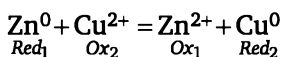
## 5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительные или восстановительные свойства веществ зависят от природы вещества, условий протекания окислительно-восстановительной реакции и определяются величиной окислительно-восстановительного потенциала (электродного потенциала редокс-пары). Чтобы дать определение окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП), необходимо рассмотреть такие понятия, как электрод, гальванический полуэлемент, электродный потенциал, гальванический элемент, стандартный электродный потенциал.

*Электрод* — любой материал, обладающий электронной проводимостью при погружении в раствор электролита. Например, опустим цинковую пластину в раствор соли меди (рис. 5.1, а).



При погружении цинка (металлического электрода) в раствор сульфата меди протекает окислительно-восстановительная реакция:



Редокс-пара цинка —  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}^0$

Редокс-пара меди —  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}^0$

Систему, состоящую из электрода, погруженного в раствор электролита, называют *гальваническим полуэлементом*.

Окислительно-восстановительные реакции обладают уникальной особенностью: полуреакции окисления и восстановления можно разделить в пространстве, поскольку при переносе электронов возникает электрический ток. Следовательно, энергию химической реакции можно преобразовать в электрическую. Такое преобразование осуществляется в *гальваническом элементе* — системе из двух гальванических полуэлементов (рис. 5.1, б).

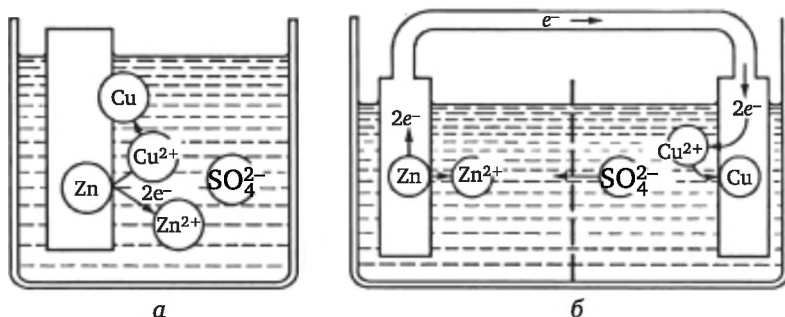


Рис. 5.1. Схемы окислительно-восстановительных процессов при взаимодействии цинка с раствором сульфата меди:

а — цинк в водном растворе сульфата меди; б — гальванический Zn-Cu элемент

Простейший гальванический элемент получается, если цинковую и медную пластинки (электроды) погрузить в растворы их солей (разделенные диафрагмой) и соединить электроды металлическим проводником. Появление в цепи электрического тока обуславливается при этом окислительно-восстановительными процессами, происходящими на электродах. Цинковая пластинка гальванического элемента частично растворяется, и катионы  $Zn^{2+}$  переходят в раствор, а оставшиеся на пластинке электроны сообщают ей отрицательный заряд. Поэтому процесс, происходящий на цинковом электроде (аноде), можно изобразить уравнением

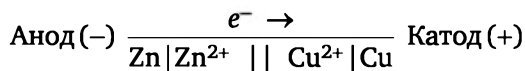


Медная пластинка (катод), наоборот, заряжается положительно, так как находящиеся в растворе катионы  $Cu^{2+}$  отнимают электроны у металлической медной пластинки, превращаясь в электронейтральные атомы:



Разность электростатических потенциалов на границе электрод — электролит называют *электродным потенциалом* (символ  $\phi$ , единица — вольт, В).

Гальванические элементы принято изображать следующим образом:



Слева расположен электрод, на котором протекает полуреакция окисления (отрицательный электрод элемента — анод). Справа расположен электрод, на котором протекает полуреакция восстановления (положительный электрод элемента — катод). Полупроницаемую мембрану, разделяющую растворы электролитов, изображают двойной вертикальной чертой. Частицы, не участвующие в электродном процессе, не указывают.

Таким образом, гальванический элемент представляет собой замкнутую систему из двух гальванических полуэлементов. Цинковая и медная пластины выполняют функции электродов, их соединяют металлическим проводником (внешняя цепь). Внутренняя цепь замыкается полупроницаемой мембраной, обладающей ионной проводимостью. По внешнему проводнику идет поток электронов от цинкового электрода к медному, на котором будет выделяться медь до тех пор, пока не установится равновесие.

Возможность пространственного разделения полуреакций окисления и восстановления позволяет количественно описывать окислительно-восстановительные реакции напряжением гальванического элемента.

**Напряжение гальванического элемента (или ЭДС — электродвижущая сила)** (символ  $E$ , единица — вольт, В) — предельное значение разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (5.1)$$

где  $\varphi_{\text{к}}$  — электродный потенциал катода, В;  $\varphi_{\text{а}}$  — электродный потенциал анода, В.

Электроды бывают растворимые (цинковый, железный и др.) и нерастворимые (платиновые, графитовые и т. п.). Нерастворимые электроды не окисляются, они являются только проводниками электронов, и их чаще называют *инертными* или *индифферентными*.

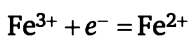
Систему, состоящую из инертного электрода, погруженного в раствор электролита, содержащего окисленную и восстановленную формы данного вещества, называют *окислительно-восстановительным электродом* (ОВЭ).

Применяются две разновидности окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, и электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода.

**Электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода.** Примером таких электродов может служить электрод, состоящий из платины, погруженной в водный раствор, содержащий хлориды железа(III) (окисленная форма) и железа(II) (восстановленная форма). Изображается такой электрод следующим образом:



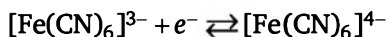
На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция



Другой пример — электрод из платины, погруженный в водный раствор, в котором растворены феррицианид калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (окисленная форма, содержит железо(III)) и ферроцианид калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (восстановленная форма, содержит железо(II)). Обозначается следующим образом:



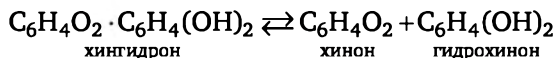
На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция



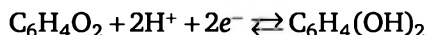
**Электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода.** Примером может служить хингидронный электрод, который

представляет собой металлическую платину (обычно платиновую проволоку), погруженную в кислый насыщенный водный раствор хингидрона:  $\text{Pt} | \text{хингидрон}, \text{H}_3\text{O}^+$ .

Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение окисленной (хинон) и восстановленной (гидрохинон) форм, которые в растворе находятся в равновесии:



Присоединяя два электрона, в кислой среде хинон переходит в гидрохинон:



Эта реакция протекает на поверхности обратимо работающего хингидронного электрода.

Окислительно-восстановительные потенциалы, как и другие электродные потенциалы, измеряют в сравнении с потенциалом *стандартного водородного электрода* (СВЭ), потенциал которого условно принят равным нулю:  $\varphi^0(2\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0$ . Потенциалы, определяемые в сравнении с потенциалом стандартного водородного электрода, называют *относительными потенциалами по водородной шкале*.

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем губчатой платины с высокоразвитой поверхностью («платинированную платину»), которая погружена в водный раствор кислоты (например, хлороводородной) с активностью ионов водорода:  $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$  моль/л (рис. 5.2). Платина омывается потоком газообразного водорода под давлением, равным одной атмосфере:  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм. Молекулярный водород сорбируется губчатой платиной и диссоциирует на атомы. Обозначается стандартный водородный электрод следующим образом:  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}} | \text{HCl}(a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ моль/л}))$ . Боковая трубка может связывать его с другим электродом.

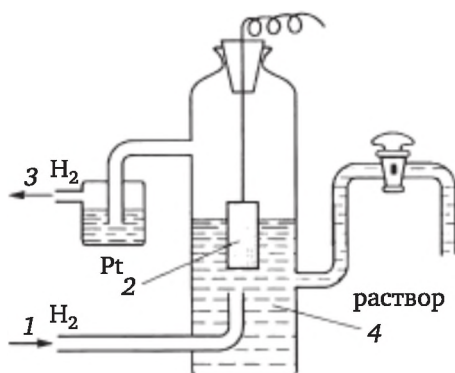
На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция  $\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2$ . Конструктивное оформление стандартного водородного электрода бывает различным.

Стандартный водородный электрод (СВЭ) относится к электродам первого рода, потенциал которых зависит от активности соответствующих катионов (в данном случае катионов водорода). Зависимость электродного потенциала от концентрации катионов для электродов первого рода описывается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i, \quad (5.2)$$

где  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал данной редокс-пары, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;

$T$  — термодинамическая температура Кельвина, К;  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;  $F$  — постоянная Фарадея,  $F = 96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $a_i$  — активность катиона, моль/л.

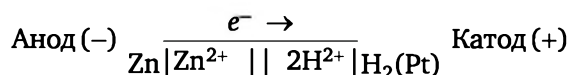


**Рис. 5.2. Водородный электрод:**

1 — подача водорода; 2 — платиновый электрод;  
3 — отвод водорода; 4 — раствор

Для определения стандартных электродных потенциалов различных электродов составляют гальваническую цепь (элемент) из водородного и исследуемого электродов, работающих при стандартных условиях; давление 1 атм (101 325 Па); температура 298,15 К; активность ионов 1 моль/л.

**Стандартный электродный потенциал** (символ  $\varphi^0$ , единица — вольт, В) — напряжение гальванического элемента, составленного из стандартного водородного и измеряемого электрода, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 1 атм. Например, если измерять напряжение цинково-водородного гальванического элемента в стандартных условиях, то получим значение напряжения цепи, равное 0,76 В, при этом направление движения электронов — от цинкового электрода к водородному. Схема цинково-водородной гальванической цепи:



Полуреакции на электродах:



На водородном электроде протекает реакция восстановления, а на измеряемом — окисления. Напряжение цепи равно:  $E = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$ . Поскольку напряжение измерено и равно 0,76 В, а потенциал водород-



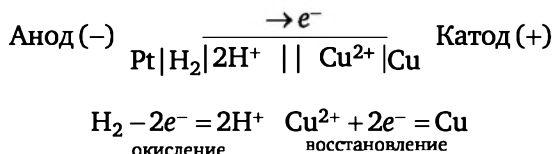
ного электрода ( $\varphi_K^0$ ) принят равным нулю, то легко найти стандартный электродный потенциал цинкового электрода ( $\varphi_Z^0$ ):

$$\varphi^0(\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}) = \varphi^0(\text{H}_2 | 2\text{H}^+) - E = 0 - 0,76 \text{ В} = -0,76 \text{ В}.$$

Следовательно, если на измеряемом электроде самопроизвольно протекает реакция окисления, то стандартный электродный потенциал имеет отрицательный знак; данный электрод является более сильным восстановителем, чем водород.

Если на водородном электроде самопроизвольно протекает реакция окисления (водородный электрод — анод), а на измеряемом — реакция восстановления (измеряемый электрод — катод), то потенциал измеряемого электрода имеет положительный знак.

Например, в гальванической цепи, составленной из стандартного водородного электрода (СВЭ) и медного, направление движения электронов — от водородного электрода к медному. Эту гальваническую цепь схематически изображают в следующем виде:



Учитывая, что напряжение данной цепи равно 0,34 В, можно найти значение стандартного электродного потенциала медного электрода из следующего соотношения:

$$E = \varphi_{\text{K}(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+})}^0 - \varphi_{\text{A}(\text{H}_2 | 2\text{H}^+)}^0,$$

или

$$0,34 = \varphi^0(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) - 0; \quad \varphi^0(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ В}.$$

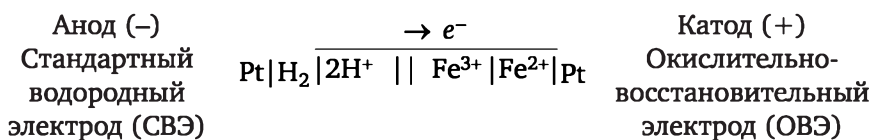
Положительный знак потенциала указывает, что на электроде самопроизвольно протекает реакция восстановления в паре со стандартным водородным электродом. Следовательно, окисленная форма данной редокс-пары является более сильным окислителем, чем катионы водорода.

Чем больше стандартный электродный потенциал редокс-пары, тем более сильным окислителем является окисленная форма *Ox* и более слабым восстановителем восстановленная форма *Red*.

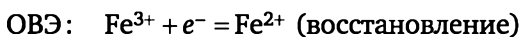
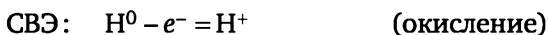
Аналогично измеряют стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП).

Например, в случае измерения потенциала редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  соответствующая обратимо работающая гальваническая цепь обозначается следующим образом:





Полуреакции на электродах:



$$E = \varphi^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) - \varphi^0(2\text{H}^+ | \text{H}_2^0) = 0,77 \text{ В}; \quad \varphi^0(2\text{H}^+ | \text{H}_2^0) = 0 \text{ В}.$$

Отсюда следует, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  равен 0,77 В и окислительные свойства окисленной формы  $\text{Fe}^{3+}$  значительно сильнее окислительных свойств катионов водорода.

Значения стандартных электродных потенциалов многих редокс-пар в водных растворах по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода опубликованы в справочниках химика и приведены в приложении данного учебника. В аналитической практике для измерения потенциалов исследуемых электродов используют в качестве электродов сравнения хлорид-серебряный, насыщенный каломельный электрод (НКЭ) и др. Потенциалы этих электродов измерены с большой точностью относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

Величины электродных потенциалов зависят от температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, природы электрода и других факторов. Если в окислительно-восстановительной реакции (ОВ-реакции) не участвуют ионы водорода, то в общем случае *реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары описывается уравнением Нернста для окислительно-восстановительного электрода (ОВЭ)*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \frac{\ln a_{ox}}{\ln a_{red}}, \quad (5.3)$$

где  $\varphi^0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  — температура (К), при которой протекает данный окислительно-восстановительный процесс;  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $96\,485 \approx 96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $a_{ox}$  и  $a_{red}$  — активность окисленной и восстановленной форм соответственно.

Например, для редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  ( $n = 1$ ) уравнение (5.3) имеет вид

$$\varphi = \varphi^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{RT}{F} \frac{\ln a(\text{Fe}^{3+})}{\ln a(\text{Fe}^{2+})},$$

Если активность окисленной и восстановленной форм равна единице, т. е. обе формы находятся в стандартных состояниях ( $a_{ox} = 1$  и  $a_{red} = 1$ ), то второе слагаемое в правой части уравнения (5.3) обращается в нуль ( $\ln 1 = 0$ ), и тогда  $\varphi = \varphi^0$ .

Таким образом, *стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $\varphi^0$  редокс-пары — это потенциал редокс-пары в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице.*

Во многих случаях, в том числе и в аналитической химии, вместо уравнения (5.3) используют уравнение (5.4), в котором активности заменены на концентрации окисленной формы  $c_{ox}$  и восстановленной формы  $c_{red}$ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) справедливо, во-первых, для сильно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице ( $f_{ox} = 1$  и  $f_{red} = 1$ ), а потому числовые значения концентраций и активностей совпадают:  $a_{ox} = c_{ox}$ ,  $a_{red} = c_{red}$ . Во-вторых, уравнение (5.4) можно использовать и тогда, когда растворы не являются сильно разбавленными, но коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм приблизительно одинаковы вследствие близости химической природы обеих форм (например, для хинона и гидрохинона в случае потенциала хингидронного электрода):  $f_{ox} \approx 1$  и  $f_{red} \approx 1$ .

Для температуры  $T = 298,15$  К, подставив числовые значения констант  $R$ ,  $F$ ,  $T$  и перейдя к десятичным логарифмам, уравнение (5.4) можно представить в форме (5.5):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (5.5)$$

поскольку в этом случае  $2,3RT/F = 0,0592 \approx 0,059$  В (множитель 2,3 появляется при переходе от натуральных логарифмов к десятичным:  $\ln A = 2,3 \lg A$ ). На практике в аналитических расчетах часто используют уравнение Нернста.

Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода, то в выражение для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары входят также активности ионов водорода  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Уравнение Нернста (5.5) принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a^x(\text{H}_3\text{O}^+)a_{ox}}{a_{red}}, \quad (5.6)$$

где  $a^x(\text{H}_3\text{O}^+)$  — активность катионов водорода;  $x$  — число катионов водорода, участвующих в полуреакции.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации водородных ионов имеет значение в химическом анализе при фракционированном разделении смесей восстановителей, например при фракционированном окислении галогенидов перманганатом калия. Так, при pH 6 перманганат окисляет иодиды до свободного иода, а при pH 3 он окисляет бромиды.

Уравнения Нернста описывают *реальные потенциалы*.

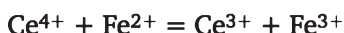
*Реальный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал — это потенциал редокс-пары при условии, что участники реакции находятся в реальных условиях, а не в стандартных состояниях.* Реальные потенциалы редокс-пар могут существенно отличаться от их стандартных потенциалов при той же температуре.

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар зависят от природы участников окислительно-восстановительной реакции и растворителя, температуры, давления (в основном тогда, когда хотя бы один из реагентов — газ), присутствия посторонних электролитов и других веществ.

Чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем более сильным окислителем является окисленная форма этой редокс-пары. Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма этой редокс-пары.

### 5.3. Направленность протекания окислительно-восстановительных реакций

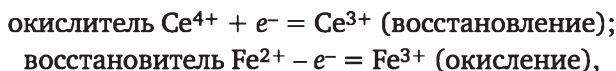
Рассмотрим частный случай. Пусть в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция



При этом число электронов, принимающих участие в данном окислительно-восстановительном процессе, равно единице:  $n = 1$ . Каждая из двух редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  характеризуется своим окислительно-восстановительным потенциалом. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы равны:

$$\varphi^0(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) = 1,775 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}.$$

Рассматриваемую окислительно-восстановительную реакцию можно представить в виде полуреакций:



которые могут протекать в гальваническом элементе. Следовательно, данную окислительно-восстановительную реакцию количественно

можно характеризовать напряжением гальванической цепи (уравнение (5.1)):

$$E^0 = \varphi^0(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) - \varphi^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}).$$

В аналитической химии разность окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар называют *потенциалом реакции* ( $E$ , В).

В общем случае для окислительно-восстановительной реакции ее потенциал равен

$$E = \varphi_1 - \varphi_2, \quad (5.7)$$

где  $\varphi_1$  — электродный потенциал окислителя, В;  $\varphi_2$  — электродный потенциал восстановителя, В.

Стандартный потенциал реакции  $E^0$  рассчитывается как разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$ :

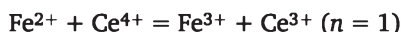
$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0. \quad (5.8)$$

Если потенциал окислительно-восстановительной реакции больше нуля ( $E > 0$ ), то реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если же потенциал реакции равен нулю ( $E = 0$ ), то система находится в состоянии устойчивого химического равновесия. Отрицательное значение потенциала реакции ( $E < 0$ ) указывает, что реакция протекает в обратном направлении.

Рассмотрим некоторые примеры.

### Пример 1

Определите, в каком направлении протекает в растворе реакция

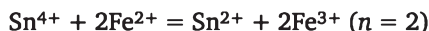


при комнатной температуре, если все реагенты находятся в стандартных состояниях, т. е. их активности равны единице:  $a(\text{Ce}^{4+}) = a(\text{Ce}^{3+}) = a(\text{Fe}^{3+}) = a(\text{Fe}^{2+}) = 1$  моль/л. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при  $T = 298$  К равны: для  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$   $\varphi_1^0 = 1,775$  В, для  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$   $\varphi_2^0 = 0,771$  В.

В данном случае для определения направления протекания реакции необходимо рассчитать ее стандартный потенциал, поскольку все реагенты находятся в стандартных состояниях. Согласно изложенному выше  $E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 = 1,775 - 0,771 = 1,004$  В ( $E^0 > 0$ ). Следовательно, в заданных условиях реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции: ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются ионами  $\text{Ce}^{4+}$ .

### Пример 2

Определите, в каком направлении протекает в растворе реакция



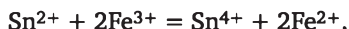
при  $T = 298$  К, если все участники реакции находятся в стандартных состояниях (их активности равны единице), а стандартные окислительно-восстано-

вительные потенциалы редокс-пар при  $T = 298 \text{ K}$  равны: для  $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$   $\varphi_1^0 = 0,15 \text{ В}$ ; для  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$   $\varphi_2^0 = 0,77 \text{ В}$ . Для определения направления протекания реакции поступаем аналогично предыдущему (см. пример 1):

$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 = 0,15 - 0,77 = -0,62 \text{ В}.$$

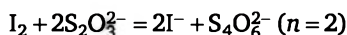
Поскольку стандартный потенциал реакции оказался отрицательным, то реакция в заданных условиях протекает в обратном направлении, т. е. ионы железа (III) окисляют олово (II).

Следовательно, запись реакции должна быть следующей:



### Пример 3

Определите направление протекания реакции



при  $T = 298 \text{ K}$ , если активности реагентов равны  $a(\text{I}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$ ;  $a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$ ;  $a(\text{I}^-) = 0,01 \text{ моль/л}$ ;  $a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$  и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  и  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при комнатной температуре равны соответственно  $\varphi_1^0 = 0,621 \text{ В}$  и  $\varphi_2^0 = 0,090 \text{ В}$ .

Активности реагентов отличаются от стандартных состояний, поэтому необходимо рассчитать электродные потенциалы по уравнению Нернста (уравнение (5.5)):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}.$$

Для первой редокс-пары полуреакцию и окислительно-восстановительный потенциал можно представить в виде:  $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$ ;  $a(\text{I}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$  (окисленная форма);  $a(\text{I}^-) = 0,01 \text{ моль/л}$  (восстановленная форма);  $n = 2$ ;

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{I}_2)}{a(\text{I}^-)^2} = 0,621 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{0,01^2} = 0,680 \text{ В}.$$

Для второй редокс-пары:  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$  (окислитель);  $a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$  (восстановитель);  $n = 2$ ;

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2} = 0,090 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,005}{0,005^2} = 0,158 \text{ В}.$$

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = 0,680 - 0,158 = 0,522 \text{ В}.$$

Поскольку  $E > 0$ , то реакция в заданных условиях идет в прямом направлении: иод окисляет тиосульфат-ионы до тетратионат-ионов.

Если не указаны условия протекания реакции, то их принимают за стандартное состояние системы и рассчитывают стандартный потенциал реакции, по значению которого судят о направленности протекания реакции.

В данном примере стандартный потенциал реакции равен

$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 = 0,621 - 0,090 = 0,531 \text{ В},$$

что подтверждает ранее сделанный вывод: реакция идет в прямом направлении.

Редокс-пара с большим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом является окислителем по отношению к паре с меньшим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом. Поэтому из двух возможных реакций всегда протекает та, которая отличается большей разностью окислительно-восстановительных потенциалов.

Чтобы выяснить степень протекания той или иной реакции в определенном направлении, к состоянию равновесия между окислителем и восстановителем применяют закон действующих масс. Как известно, любая реакция самопроизвольно протекает при постоянной температуре до тех пор, пока в системе не возникнет состояние устойчивого химического равновесия. Этот закон распространяется и на окислительно-восстановительные реакции. Состояние устойчивого химического равновесия характеризуется константой равновесия  $K$ , которая связана со стандартным потенциалом реакции следующими уравнениями:

$$\ln K = \frac{nF}{RT} E^0; \quad (5.9)$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (5.10)$$

где  $n$  — число электронов в полуреакции  $Ox + ne^- = Red$ ;  $F$  — постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $T$  — термодинамическая температура, К;  $E^0$  — равновесный электродный потенциал реакции, В.

Если заменить натуральный логарифм десятичным, подставить числовые значения постоянных, то для температуры  $T = 298,15$  К уравнения (5.9), (5.10) принимают вид

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,059}; \quad (5.11)$$

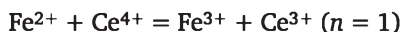
$$E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K. \quad (5.12)$$

Из уравнений (5.9)—(5.12) следует: чем больше стандартный потенциал реакции, тем выше константа равновесия и тем больше глубина протекания окислительно-восстановительной реакции. Другими словами, глубина протекания окислительно-восстановительной реакции определяется разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар, участвующих в реакции, т. е. разностью  $E = \varphi_1^0 - \varphi_2^0$ . Уравнения (5.9)—(5.12) позволяют рассчитывать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, если известен стандартный потенциал этой реакции (или же стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар участников

реакции). Наоборот, если известна константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, то можно рассчитать стандартный потенциал этой реакции. Приведем конкретные примеры.

### Пример 1

Рассчитайте константу равновесия реакции



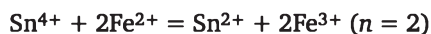
при  $T = 298 \text{ K}$ , если потенциал этой реакции равен  $1,00 \text{ В}$ . В соответствии с уравнением (5.11)

$$\lg K = (n / 0,059) \cdot E^0 = 1,0 / 0,059 \cdot 1 = 16,95; \quad K = 10^{16,95} = 8,9 \cdot 10^{16},$$

т. е. равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции.

### Пример 2

Рассчитайте константу равновесия реакции



при  $T = 298 \text{ K}$ , если ее потенциал равен  $-0,62 \text{ В}$ . Аналогично предыдущему согласно уравнению (5.11)

$$\lg K = (n / 0,059) \cdot E^0 = -(2 / 0,059) \cdot 0,62 = -21,02; \quad K = 10^{-21,02} \approx 10^{-21},$$

т. е. равновесие практически нацело сдвинуто в сторону исходных веществ.

## 5.4. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар и, следовательно, потенциалы окислительно-восстановительных реакций зависят от природы реагентов и растворителя, концентраций реагентов, pH среды, температуры и присутствия других веществ в растворе. От тех же факторов зависит и направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

Рассмотрим конкретно зависимость потенциалов от указанных факторов.

**Влияние концентрации реагентов — участников реакции.** Это влияние очевидно из рассмотрения уравнений Нернста (5.2)—(5.5), связывающих реальные потенциалы и концентрации реагентов и позволяющих рассчитать, как влияет изменение концентрации того или иного реагента — участника реакции на окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или на потенциал самой реакции.

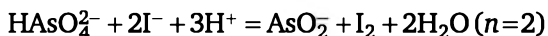
**Влияние pH среды.** Величина pH растворов непосредственно влияет на потенциалы и направление протекания окислительно-восстановительной реакции тогда, когда в реакции принимают участие ионы



водорода, поскольку в этом случае как окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар, так и их разность (потенциал реакции) зависят от концентрации ионов водорода. Так, например, в реакции



ионы водорода участия не принимают; потенциал реакции не зависит от активности ионов водорода. Следовательно, pH среды не влияет на направление протекания данной реакции. Напротив, в окислительно-восстановительной реакции



непосредственно участвуют ионы водорода, поэтому потенциал этой реакции существенно зависит от pH среды. Варьируя pH среды таких реакций, можно изменять потенциалы и тем самым оказывать влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов. Заметим, что иногда pH среды влияет на характер протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе даже тогда, когда ионы водорода не участвуют непосредственно в рассматриваемой реакции. Это объясняется влиянием pH среды не на данную реакцию, а на протекание побочных процессов. Так, например, в цериметрии, в основе которой лежит полуреакция без участия ионов водорода, определение восстановителей ведут в серноокислой среде, поскольку именно в этой среде устойчив церий(IV) в форме сульфатных комплексов.

**Влияние добавок посторонних (индифферентных) ионов.** В уравнение Нернста для окислительно-восстановительных потенциалов и потенциала реакции входят значения активности ионов — участников реакции. Они зависят от коэффициентов активности ионов, а последние — от ионной силы раствора. Ионная сила раствора  $I_c$  определяется как  $I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ , т. е. зависит от зарядов  $z_i$  и концентраций  $c_i$  всех ионов, присутствующих в растворе, как принимающих, так и не принимающих непосредственное участие в реакции. Следовательно, добавки посторонних (индифферентных) электролитов, обуславливая ионную силу раствора, влияют также и на активности ионов — участников реакции, а потому меняются и соответствующие потенциалы. В каждом конкретном случае с использованием уравнения Нернста можно рассчитать, как изменятся окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или потенциал реакции.

**Влияние температуры.** Уравнение Нернста (5.4) показывает, что от температуры существенно зависит реальный потенциал редокс-пары, следовательно, и потенциал реакции.

**Влияние давления.** Если при протекании окислительно-восстановительной реакции не выделяются и не поглощаются газообразные вещества, то потенциал реакции практически не зависит от внешнего давления. Если же в окислительно-восстановительной реакции непо-

средственно участвуют газообразные вещества, то потенциал такой реакции может заметно зависеть от давления, поскольку в этом случае в уравнение Нернста для потенциала реакции включаются (вместо активностей) парциальные давления газообразных реагентов.

**Влияние химических взаимодействий на потенциал.** Протекание окислительно-восстановительных реакций часто сопровождается побочными взаимодействиями реагентов с окисленной или восстановленной формами, что приводит к созданию новых редокс-систем. Окисленная или восстановленная форма системы может связываться в комплексы или переходить в малорастворимые соединения. Связывание в комплекс или малорастворимое соединение окисленной формы редокс-пары понижает потенциал системы. Образование комплексов или малорастворимых соединений восстановленной формы повышает потенциал системы. В большинстве ОВ-реакций за одну элементарную стадию происходит перенос только одного электрона. При этом могут получиться промежуточные продукты с неустойчивой степенью окисления. Реакции, в которых передается более двух электронов, всегда много-стадийны.

Многостадийные реакции часто протекают медленно и необратимо. Уравнение Нернста, строго говоря, справедливо только для обратимых систем, поэтому важно знать, является ли полуреакция обратимой. Для выяснения обратимости полуреакций широко используют правила.

1. Все полуреакции, в которых передается более двух электронов, необратимы.

2. Полуреакции, сопровождающиеся глубокой структурной перестройкой реагирующих частиц, также необратимы.

Например, полуреакция  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  необратима, а полуреакция  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  обратима.

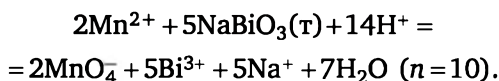
Для ускорения протекания ОВ-реакций используют различные приемы, один из них — введение катализаторов. Например, для ускорения окисления  $\text{Mn}(\text{II})$  персульфат-ионом вводят ионы серебра.

## **5.5. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе**

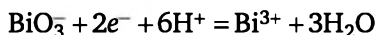
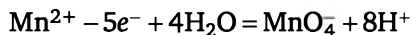
Окислительно-восстановительные реакции широко используются как в качественном, так и в количественном анализе. В агрохимическом анализе определение многих элементов питания растений (азот, фосфор и др.) основано на окислительно-восстановительных реакциях. С помощью окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе устанавливают присутствие катионов, анионов, нейтральных веществ.

Рассмотрим некоторые примеры. Для обнаружения катионов двухвалентного марганца  $\text{Mn}^{2+}$  их окисляют до перманганат-ионов  $\text{MnO}_4^-$ , которые окрашивают раствор в фиолетово-малиновый цвет. Например,

при прибавлении твердого висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$  к раствору, в котором присутствуют катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , протекает реакция

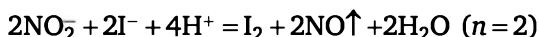
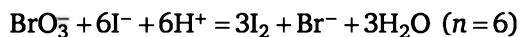


Характерные для нее полуреакции:



По появлению фиолетово-малиновой окраски конечного раствора судят о присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в исходном анализируемом растворе.

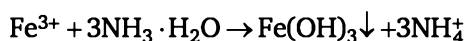
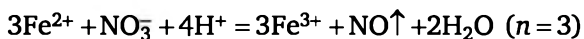
Окислительно-восстановительные реакции применяют и для открытия анионов. Разработана классификация анионов по трем группам, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах. Например, бромат-анион  $\text{BrO}_3^-$ , арсенат-анион  $\text{AsO}_4^{3-}$ , нитрит-анион  $\text{NO}_2^-$  вступают в реакции с иодидом калия, окисляя иодид-ионы  $\text{I}^-$  до свободного иода  $\text{I}_2$ :



По появлению свободного иода (который обнаруживают, например, по посинению крахмала) судят о присутствии соответствующих анионов-окислителей в анализируемом растворе.

Анионы, обладающие восстановительными свойствами, окисляются иодом  $\text{I}_2$ , например анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ . Раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде окисляются перечисленные выше анионы, а также  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (при нагревании раствора),  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , который реагирует медленно. Эти реакции используют для открытия соответствующих анионов.

Некоторые из методов количественного анализа основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций. Так, при гравиметрическом определении железа(II) его предварительно окисляют до железа(III), прибавляя концентрированную азотную кислоту, после чего осаждают раствором аммиака в форме гидроксида железа(III), который затем прокаливают до оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и взвешивают. При этом протекают реакции:



Аналогично гравиметрически определяют иногда никель(II) в его соединениях, окисляя бромной водой никель(II) до никеля(III) с после-

дующим осаждением гидроксида никеля(III), прокаливанием его до оксида  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и взвешиванием последнего.

Один из разделов количественного титриметрического (объемного) анализа целиком основан на применении окислительно-восстановительных реакций — это окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия, редоксиметрия). К наиболее распространенным методам редоксиметрии относятся перманганатометрия, иодиметрия и иодометрия, броматометрия, нитритометрия, дихроматометрия, цериметрия. Все они используются в анализе различных биологических объектов.

Для определения галогенов, серы, фосфора в органических соединениях используют метод сжигания образца — озоление (почвы, растений) в атмосфере кислорода, при котором протекают глубокие окислительно-восстановительные процессы. При этом продукты сгорания (окисления) растворяют (сорбируют) в поглощающей жидкости, после чего анализируют образовавшийся раствор.

## 5.6. Значение ОВ-реакций в сельскохозяйственном анализе

Окислительно-восстановительные процессы играют особую роль в жизнедеятельности клетки и биосферы. Ферменты, относящиеся к классу оксидоредуктаз, катализируют ОВ-реакции, играющие важную роль в биохимических процессах в клетках живых организмов и в почве. Их активность находится в тесной зависимости с основными физико-химическими свойствами, микробиологическими процессами в почве, нитрификацией, сульфотификацией. Нитрификация может быть изображена следующей схемой:



В агрохимических исследованиях крайне важно изучение влияния различных факторов на протекание этих процессов, которые определяют степень обеспеченности растений питательными веществами.

Почвы содержат большое число окислительно-восстановительных систем, среди которых наиболее важны соединения железа в степенях окисления +2 и +3; марганца (+2, +3, +4); серы (+6, +4, -2); азота (+5, +3, -3).

Соотношение этих систем в почве определяет ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), от которого зависит рост и развитие растений.

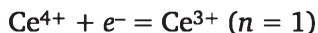
Одной из задач аналитической химии в сельскохозяйственном анализе является определение ОВП почв для разработки рекомендаций по его регулированию, улучшению плодородия почвы.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе методов анализа почв и различных биологических объектов на содержание органических веществ, азота, фосфора, серы, железа, марганца, хрома, молибдена.

## 5.7. Примеры расчетов

**Пример 1.** Рассчитайте реальный ОВ-потенциал системы, полученной при смешивании 80 мл раствора соли церия(IV) в концентрации  $c'(\text{Ce}^{4+}) = 0,150$  моль/л с 20 мл раствора, содержащего церий(III) в концентрации  $c'(\text{Ce}^{3+}) = 0,050$  моль/л. Коэффициенты активности ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  считать равными единице. При  $T = 298$  К стандартный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  равен 1,77 В.

*Решение.* Для указанной редокс-пары ОВ-процесс можно описать полуреакцией



Реальный ОВ-потенциал для этой редокс-пары выражается при комнатной температуре уравнением Нернста (5.5):

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059 / n) \lg [c(\text{Ce}^{4+}) / c(\text{Ce}^{3+})] = 1,77 + 0,059 \lg [c(\text{Ce}^{4+}) / c(\text{Ce}^{3+})],$$

поскольку в данном случае  $\varphi^0 = 1,77$  В,  $n = 1$ , активности компонентов равны концентрациям, так как коэффициенты активности равны единице.

Найдем отношение концентраций  $c(\text{Ce}^{4+}) / c(\text{Ce}^{3+})$  в растворе, полученном после смешивания исходных растворов. Очевидно, что

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c'(\text{Ce}^{4+})V(\text{Ce}^{4+}) / [V(\text{Ce}^{4+}) + V(\text{Ce}^{3+})];$$

$$c(\text{Ce}^{3+}) = c'(\text{Ce}^{3+})V(\text{Ce}^{3+}) / [V(\text{Ce}^{4+}) + V(\text{Ce}^{3+})],$$

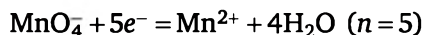
где объемы исходных растворов  $V(\text{Ce}^{4+}) = 0,080$  л,  $V(\text{Ce}^{3+}) = 0,020$  л.

Тогда  $c(\text{Ce}^{4+}) / c(\text{Ce}^{3+}) = [c'(\text{Ce}^{4+})V(\text{Ce}^{4+})] / [c'(\text{Ce}^{3+})V(\text{Ce}^{3+})] = [0,150 \times 0,080] / [0,050 \cdot 0,020] = 12$ ;

$$\varphi = 1,77 + 0,059 \lg 12 = 1,83 \text{ В.}$$

**Пример 2.** Рассчитайте реальный ОВ-потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором активности ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$  одинаковы, а pH 1. При  $T = 298$  К стандартный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$  равен 1,51 В.

*Решение.* В ОВ-процессе (в полуреакции)



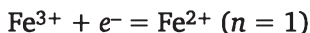
участвуют, в отличие от предыдущего примера, ионы водорода, поэтому реальный ОВ-потенциал редокс-пары зависит от активности ионов водорода  $\varphi = \varphi^0 + (0,059 / n) \lg [a(\text{MnO}_4^-)a^8(\text{H}^+) / a(\text{Mn}^{2+})]$ . Согласно условию  $a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+})$ ;  $n = 5$ ;  $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$ . Поэтому

$$\varphi^0 = 1,51 + (0,059 / 5) \lg [(10^{-1})^8] = 1,42 \text{ В.}$$

**Пример 3.** Рассчитайте, чему равно соотношение активностей окисленной и восстановленной форм редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  в водном

растворе, если известно, что для этой редокс-пары при  $T = 298 \text{ K}$  реальный и стандартный ОВ-потенциалы равны соответственно  $\varphi = 0,71 \text{ В}$  и  $\varphi^0 = 0,77 \text{ В}$ .

*Решение.* Для рассматриваемой редокс-пары можно записать:



Реальный ОВ-потенциал при  $T = 298 \text{ K}$  равен

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059 / n) \lg[a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})].$$

Следовательно,

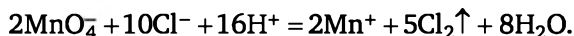
$$\lg \left[ \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \right] = \frac{n(\varphi - \varphi^0)}{0,059} = 1 \cdot (0,71 - 0,77) : 0,059 \approx -1.$$

Отсюда

$$\frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = 0,1.$$

**Пример 4.** Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$  перманганат-ионами  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде при  $T = 298 \text{ K}$ . Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$  равны соответственно 1,51 и 1,36 В.

*Решение.* Реакцию окисления хлорид-ионов перманганат-ионами в кислой среде можно записать в виде

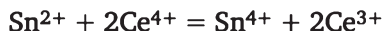


Чтобы эта реакция протекала в прямом направлении, потенциал реакции должен быть положителен. В рассматриваемом случае все реагенты находятся в стандартных состояниях, поэтому потенциал реакции равен ее стандартному потенциалу  $E^0$ . Согласно (5.8) для стандартного потенциала рассматриваемой реакции имеем  $E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0$ , где  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$  — соответственно стандартные потенциалы редокс-пар  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ . Подставляя в это уравнение числовые значения стандартных потенциалов обеих редокс-пар, получаем:  $E^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15 \text{ В}$ .

Поскольку стандартный потенциал реакции  $E^0 > 0$ , то реакция протекает в прямом направлении, т. е. в стандартных состояниях хлорид-ионы в кислой среде окисляются перманганат-ионами. В рассмотренном примере, как и в других аналогичных случаях, за  $\varphi_1^0$  (или  $\varphi_1$ ) принимается ОВ-потенциал той редокс-пары, окисленная форма которой выступает в роли окислителя в данной реакции при ее протекании в прямом направлении. За  $\varphi_2^0$  (или  $\varphi_2$ ) принимается ОВ-потенциал редокс-пары, восстановленная форма которой выступает в роли восстановителя в данной реакции.



**Пример 5.** Рассчитайте константу равновесия  $K$  реакции



протекающей в водном растворе при  $T = 298$  К. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$  при  $T = 298$  К соответственно равны 1,77 и 0,15 В.

*Решение.* Согласно уравнению (5.11) для десятичного логарифма константы равновесия имеем:  $\lg K = nE^0 / 0,059$ , где  $n$  — число электронов, принимающих участие в данной ОВ-реакции;  $E^0$  — стандартный потенциал этой реакции, равный в данном случае  $E^0 = 1,77 - 0,15 = 1,62$  В. Подставляя это значение  $E^0$  в выражение для  $\lg K$  и учитывая, что  $n = 2$ , получаем

$$\lg K = 2 \cdot 1,62 / 0,059 = 54,915, \quad K = 8,2 \cdot 10^{53}.$$

Реакция протекает в прямом направлении.

**Пример 6.** Оцените полноту окисления железа(II) при  $T = 298$  К двумя разными окислителями: раствором сульфата церия(IV) и раствором азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ . При  $T = 298$  К стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-, \text{H}^+ | \text{NO}$  равны соответственно 1,77; 0,77 и 0,96 В.

*Решение.* Полноту окисления железа(II) в двух рассматриваемых реакциях



можно оценить, сравнивая константы равновесия этих реакций  $K_1$  и  $K_2$ .

В соответствии с уравнением (5.12) эти константы равны:

$$\lg K_1 = 1(1,77 - 0,77) / 0,059 = 16,95; \quad K_1 = 8,9 \cdot 10^{16},$$

$$\lg K_2 = 3(0,96 - 0,77) / 0,059 = 9,66; \quad K_2 = 4,6 \cdot 10^9.$$

$$\text{Отношение } K_1 / K_2 = 8,9 \cdot 10^{16} / 4,6 \cdot 10^9 = 1,9 \cdot 10^7.$$

Таким образом, сульфат церия(IV) полнее окисляет железо(II), чем азотная кислота.

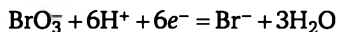
## Контрольные вопросы и задания

1. Рассчитайте ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  при  $T = 298$  К в следующих условиях: а) активности окисленной и восстановленной форм равны:  $a(\text{Fe}^{3+}) = a(\text{Fe}^{2+})$ ; б) отношение активностей  $a(\text{Fe}^{3+}) : a(\text{Fe}^{2+}) = 10$ ; в) отношение активностей  $a(\text{Fe}^{3+}) : a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$ . При  $T = 298$  К стандартный ОВ-потенциал данной редокс-пары  $\varphi^0 = 0,771$  В.

*Ответ:* 0,771; 0,830; 0,712 В.



2. Определите ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{BrO}_3^- | \text{Br}^-$ , если концентрации  $c(\text{BrO}_3^-) = c(\text{Br}^-) = c(\text{H}^+) = 0,01$  моль/л, а стандартный ОВ-потенциал этой редокс-пары  $\varphi^0 = 0,45$  В ( $T = 298$  К). ОВ-полуреакция может быть представлена в виде



Коэффициенты активности ионов принять равными единице.

Ответ: 1,33 В.

3. Реальный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$  при комнатной температуре равен 0,20 В. Рассчитайте, чему равно отношение активностей окисленной и восстановленной форм  $a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+})$  в данном растворе. При  $T = 298$  К стандартный ОВ-потенциал указанной редокс-пары  $\varphi^0 = 0,15$  В.

Ответ: 50.

4. При каком значении pH водного раствора реальный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{BrO}_3^- | \text{Br}^-$  в кислой среде составляет  $\varphi = 1,28$  В при  $T = 298$  К, если активности окисленной и восстановленной форм одинаковы:  $a(\text{BrO}_3^-) = a(\text{Br}^-)$ . Стандартный ОВ-потенциал данной редокс-пары равен  $\varphi^0 = 1,45$  В ( $T = 298$  К;  $n = 6$ ).

Ответ: 2,88.

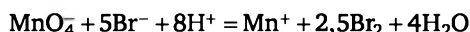
5. Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ при  $T = 298$  К осуществить реакцию окисления хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$  ионами церия(IV):  $\text{Ce}^{4+} + \text{Cl}^- = \text{Ce}^{3+} + 0,5\text{Cl}_2$ . Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$  равны соответственно  $\varphi_1^0 = 1,77$  В и  $\varphi_2^0 = 1,36$  В ( $T = 298$  К).

Ответ: можно, так как потенциал реакции положителен.

6. Покажите, при каком отношении активностей реагентов  $[a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})] : [a(\text{Ce}^{4+}) / a(\text{Ce}^{3+})]$  реакция  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  будет протекать в обратном направлении при  $T = 298$  К. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  равны соответственно 0,77 и 1,77 В ( $T = 298$  К).

Ответ:  $[a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})] : [a(\text{Ce}^{4+}) / a(\text{Ce}^{3+})] > 10^{17}$ ; при этом условии реальный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  будет больше реального ОВ-потенциала редокс-пары  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ .

7. Рассчитайте константу равновесия реакции



протекающей при  $T = 298$  К. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Br}_2 | \text{Br}^-$  при  $T = 298$  К равны соответственно 1,51 и 1,087 В.

Ответ:  $7 \cdot 10^{35}$ .

8. Рассчитайте константу равновесия реакции



при  $T = 298$  К. Стандартные ОВ-потенциалы редокс-пар  $\text{I}_2 | \text{I}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$  при  $T = 298$  К равны соответственно 0,621 и 1,77 В.

Ответ:  $10^{39}$ .

9. Пользуясь ионно-электронным методом, подберите коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



## Глава 6

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Основоположником химии комплексных соединений считается швейцарский химик Альфред Вернер (1866—1919). В 1893 г. он выдвинул и развил координационную теорию строения комплексных соединений. Однако необходимо отметить, что Д. И. Менделеев еще в 1877 г. высказал ряд ценных соображений о причинах образования, строении и свойствах комплексных соединений в своем классическом труде «Основы химии».

Комплексные соединения играют важнейшую роль в развитии аналитической химии. В качественном анализе большинство характерных реакций связаны с получением или применением в качестве реагентов комплексных соединений. Значение комплексных соединений в анализе обусловлено тем, что в них индивидуальность отдельных элементов проявляется в гораздо большей мере, чем в простых соединениях. Явление комплексообразования дает возможность отличить, а иногда и отделить друг от друга элементы, которые при обычных ионных реакциях ведут себя одинаково.

Особое место в аналитической химии занимают комплексы, относящиеся к типу внутренних комплексных солей. Количество специфических реагентов, способных образовывать такие комплексы, увеличивается с каждым днем.

Знание закономерностей и условий образования комплексов позволяет химику-аналитику правильно подобрать реагент для обнаружения определяемого компонента, маскирования мешающих ионов, количественного определения иона методом комплексонометрического титрования.

### 6.1. Общая характеристика комплексных соединений

**Комплексные (координационные) соединения** — соединения сложной структуры, в состав которых входят центральный атом (комплексообразователь) и связанные с ним ионы или нейтральные молекулы, называемые *лигандами*.

Согласно координационной теории Вернера молекула комплексного соединения содержит центральный ион (чаще всего ион металла),

называемый *комплексообразователем*. Он удерживает (координирует) в непосредственной близости некоторое число ионов с противоположным зарядом (или полярных молекул), называемых *лигандами* (L). Ион-комплексообразователь и лиганды составляют вместе так называемую *внутреннюю координационную сферу*. Лигандами (табл. 6.1) могут являться как полярные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и др.), так и многие анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.).

Таблица 6.1

**Распространенные лиганды координационной сферы и их названия**

Лиганд	Название	Лиганд	Название	Лиганд	Название
$\text{F}^-$	фторо-	$:\text{OH}^-$	гидроксо-	$:\text{CN}^-$	циано-
$\text{Cl}^-$	хлоро-	$\text{H}_2\text{O}$	аква-	$:\text{SCN}^-$	тиоцианато-
$\text{Br}^-$	бromo-	$:\text{NH}_3$	аммин-	$:\text{NCS}^-$	изотиоцианато-
$\text{I}^-$	иодо-	$:\text{CO}$	карбонил-	$:\text{NO}_2^-$	нитро-

*Примечание.* Электронные пары указывают, какой атом связывается с комплексообразователем.

При написании формулы соединения внутренняя сфера комплекса обычно заключается в квадратные скобки. Комплекс может быть нейтральным, катионным (иметь положительный заряд) и анионным (иметь отрицательный заряд). Ионы или молекулы (например, вода), окружающие комплекс, составляют *внешнюю сферу*.

Например,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  — комплексное соединение с положительным комплексом. Внутренняя координационная сфера  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  включает комплексообразователь  $\text{Cu}^{2+}$  и четыре лиганда  $\text{NH}_3$ . Внешняя координационная сфера представлена анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Заряд любого комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов простых ионов. Например, для  $[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$  заряд находят так:  $(+3) + (-6) = -3$ . Если же лиганды — электронейтральные молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и др.), то заряд комплексного иона равен заряду самого комплексообразователя. Так, заряд катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , содержащего в качестве лигандов четыре молекулы аммиака, равен заряду иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

Лиганды связаны с комплексообразователем в основном посредством донорно-акцепторной связи. Комплексообразователь, как правило, выступает в роли акцептора, а лиганды — в роли донора. В аналитической химии наиболее часто используют лиганды с донорными атомами O, N, S.

Число координационных связей, образуемых лигандами с комплексообразователем, называют *координационным числом* (КЧ). Различают характеристическое (ХКЧ) и максимальное координационное число (МКЧ).

**Характеристическое координационное число** — число связей, образуемых лигандами определенного типа. Оно зависит от природы лиганда. Например, для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в хлоридных комплексах  $[\text{FeCl}_4]^-$  ХКЧ = 4, а в тиоцианатных  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  ХКЧ = 6.

**Максимальное координационное число (МКЧ)** — максимально возможное для данного комплексообразователя число связей, и оно не зависит от природы лиганда.

У большинства ионов-комплексообразователей максимальное координационное число, как правило, в 2 раза больше заряда этих ионов. Например, у  $\text{Ag}^+$  МКЧ = 2, у  $\text{Cu}^{2+}$  МКЧ = 4, а  $\text{Co}^{3+}$  имеет МКЧ = 6.

**Дентатность лигандов** — число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом-комплекс-образователем. Лиганды, образующие только одну координационную связь ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.), называются *монодентатными*. В комплексных соединениях с монодентатными лигандами координационное число комплексообразователя равно числу лигандов. Каждый из лигандов, приведенных в табл. 6.1, может занимать только одно координационное место у центрального иона-комплексообразователя и относится к монодентатным. Если лиганды образуют несколько связей с комплексообразователем, они называются *полидентатными*. Полидентатным может быть лиганд, имеющий несколько донорных атомов. Примеры полидентатных лигандов приведены в табл. 6.2.

Как очевидно из формул лигандов, приведенных в табл. 6.2, оксалат-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  имеет два донорных атома О, а этилендиамин — два донорных атома N. Это примеры бидентатных лигандов. Бидентатный лиганд может занимать в комплексе два координационных места. Диэтилен-триамин содержит три донорных атома N и является тридентатным лигандом. Анион четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты — этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) имеет два донорных атома N и четыре донорных атома О, являясь гексадентатным лигандом.

Таблица 6.2

**Полидентатные лиганды**

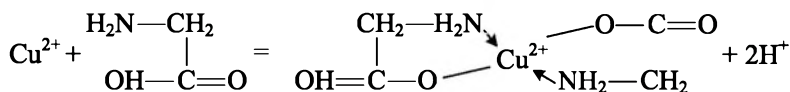
Формулы лигандов	Названия	Сокращенные обозначения	Дентатность
$^-\text{OOC}-\text{COO}^-$	оксалато-	ox	2
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	этилендиамин	en	2
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	диэтилен-триамин	dien	3
$\begin{array}{c} ^-\text{OOCCH}_2\text{C} \diagdown \\ ^-\text{OOCCH}_2\text{C} \diagup \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{OOCCH}_2\text{C} \diagup \\ \text{OOCCH}_2\text{C} \diagdown \end{array}$	этилендиамин-тетраацетато-	ЭДТА	6

Итак, дентатность (координационная емкость) лиганда — это число координационных мест, которое может занимать данный лиганд. Дентатность лиганда определяется числом донорных атомов, входящих в его состав.

**Хелатные комплексные соединения (ХКС)** — комплексы, образованные с участием полидентатных лигандов, имеющих в своей

структуре циклы; их называют *хелатами*, или клешневидными комплексами (*chele* — по-гречески «клешня»). Характерной особенностью хелатных соединений является образование циклических группировок атомов (хелатных циклов), включающих атом металла. Хелатообразующие лиганды уже имеют или приобретают в процессе образования комплексного соединения удобную для координации геометрическую форму — конформацию. Например, оксалат-ион сохраняет присущую ему плоскую геометрию и занимает своими донорными атомами О две позиции в октаэдрической координационной сфере катиона  $Me^{n+}$ . При этом образуется один пятичленный хелатный цикл.

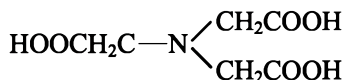
Хелаты могут быть комплексами катионного и анионного типов и комплексами-неэлектролитами. Среди хелатных комплексов выделяют подкласс *внутрикомплексных соединений* (ВКС), которые отличаются тем, что не содержат внешнесферных ионов и являются комплексами-неэлектролитами. Внутрикомплексные хелатные соединения могут образовываться с полидентатными лигандами, содержащими кислотные функциональные группы. При этом замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных функциональных групп одного или нескольких протонов ионом металла. Примером является образование глицината меди(II), представляющего собой комплекс меди(II) с анионами  $\alpha$ -аминоуксусной кислоты — глицина.



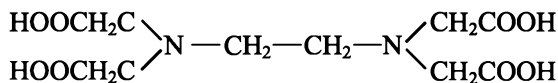
К ВКС относятся хлорофилл, гемоглобин, витамин  $B_{12}$ , инсулин и многие другие вещества, имеющие важное биологическое значение. Примером ХКС являются комплексоны металлов, используемые в количественном анализе для определения катионов различных металлов. *Комплексоны* — координационные соединения металлов с анионами комплексонов — полиосновных аминокарбоновых или аминокислот. Анионы комплексонов обычно выступают в роли полидентатных лигандов.

Примеры комплексонов:

1) комплексон I, или нитрилтриуксусная кислота

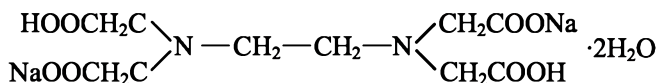


2) комплексон II, или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК), — четырехосновная органическая кислота



Обычное сокращенное обозначение этой кислоты —  $H_4Y$ ;

3) комплексон III, или «трилон Б», — двузамещенная натриевая соль ЭДТУК ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ). В индивидуальном кристаллическом состоянии существует в форме дигидрата  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Распространенное сокращенное обозначение этого комплексона — ЭДТА (этилендиаминтетраацетат)



Свойства комплексных соединений (устойчивость, яркая окраска, малая растворимость в воде, регулируемая направленным синтезом и др.) широко используют в качественном и количественном анализе.

## 6.2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) наименования комплексных соединений образуются следующим образом. Независимо от заряда координационной сферы сначала называют анион, а затем — катион, как это делается в названиях простых солей. В названии координационной сферы (вне зависимости от того, заряжена она или нет) перечисляют все ее составные части справа налево, при этом сначала называют количество лигандов, затем сами лиганды и, наконец, комплексообразователь с указанием его степени окисления. Для обозначения числа лигандов используют греческие числовые приставки: 1 — моно-, 2 — ди-, 3 — три-, 4 — тетра-, 5 — пента-, 6 — гекса-, 7 — гепта-, 8 — окта- («моно-» часто опускается). Названия некоторых распространенных лигандов приведены в табл. 6.1. Если координационная сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже. Если координационная сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь называют также по-русски, но в именительном падеже. Если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называют по-латыни, при этом латинское окончание -ум отбрасывают и заменяют на окончание -ат, характерное для анионов. Степень окисления комплексообразователя указывают в скобках римскими цифрами.

Например:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(II) калия;  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  — хлорид гексаакваалюминия(III);  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  — пентакарбонилжелезо.

Названия комплексных соединений более сложного состава образуют, используя дополнительные правила:

— если координационная сфера содержит разные лиганды, то сначала называют отрицательно заряженные лиганды (анионы), потом — электронейтральные лиганды (молекулы);

— если название лиганда содержит греческие числовые приставки, а также во избежание неоднозначного понимания строения лиганда число лигандов указывают при помощи «умножающих» приставок:



2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис. Например, комплексное соединение  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  с лигандом этилендиамином (*en*) называется хлорид диамминбис(этилендиамин) никеля(II).

### 6.3. Устойчивость комплексных соединений, их поведение в растворах

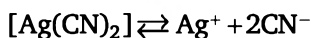
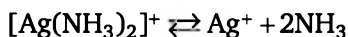
Как указывалось выше, различают комплексные соединения катионного типа, у которых внутренняя сфера комплексов имеет положительный заряд, анионного типа — с отрицательно заряженной внутренней сферой и комплексы-неэлектролиты (точнее, слабые электролиты), внутренняя сфера которых не имеет электрического заряда, и они не имеют внешней сферы.

Нейтральные комплексы-неэлектролиты плохо растворяются в воде и не диссоциируют в водных растворах. Примерами таких соединений являются  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

Соединения с комплексными катионами и анионами являются электролитами и диссоциируют в водных растворах на комплексные ионы и ионы внешней сферы:



Эта стадия называется первичной электролитической диссоциацией. При этом диссоциация протекает полностью и ионы сольватируются. Получившиеся комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации, хотя и в незначительной степени:



Применяя закон действующих масс к этим обратимым процессам, получают выражения констант нестойкости  $K_{\text{н}}$  комплексных ионов:

$$K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}.$$

Комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  имеет меньшее значение  $K_{\text{н}}$  и, следовательно, он прочнее комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Однако принято характеризовать устойчивость (прочность) комплексных ионов константой устойчивости т. е. величиной, обратной константе нестойкости:  $K_{\text{у}} = 1/K_{\text{н}}$ . Поэтому для реакции  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  константа устойчивости комплекса равна:



$$K_y([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 0,14 \cdot 10^8.$$

Для реакции  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  константа устойчивости равна:  $K_y([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,0 \cdot 10^{21}$ .

Очевидно, что комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  гораздо прочнее комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Диссоциация комплексного иона и его образование — обратимые процессы и протекают ступенчато. Поэтому для каждой ступени можно определить константу устойчивости ( $K_{y1}$ ,  $K_{y2}$  и т. д.). Комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  имеет две константы устойчивости:



Общая константа устойчивости  $K_y$  комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  равна произведению частных констант устойчивости отдельных стадий комплексообразования. Следовательно, для комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

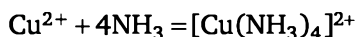
$$K_y = K_{y1} \cdot K_{y2} = 0,16 \cdot 10^4 \cdot 0,11 \cdot 10^8 = 1,76 \cdot 10^{10}.$$

Если необходимо понизить диссоциацию комплексного иона, то к раствору добавляют вещества с ионами, играющими роль лигандов в комплексе. Например, для подавления диссоциации комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  в раствор вводят цианид натрия или калия. При этом увеличение в растворе концентрации одноименных ионов  $\text{CN}^-$  вызывает смещение равновесия диссоциации в сторону образования мало-диссоциируемых комплексов  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

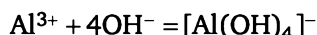
Константы устойчивости комплексов часто имеют очень большие числовые значения, поэтому обычно приводят не величины самих констант устойчивости, а их десятичные логарифмы. Константы нестойкости принято представлять в виде их показателей  $\text{p}K_{\text{н}} = -\lg K_{\text{н}}$ . Чем больше показатель нестойкости, тем прочнее комплекс. Например, показатель нестойкости комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   $\text{p}K_{\text{н}} = -\lg 1 \cdot 10^{21} = 21$ .

Истинные термодинамические константы устойчивости и нестойкости комплексов (константы, выраженные через равновесные активности) зависят только от природы реагентов, растворителя и температуры и не зависят от концентраций. Концентрационные константы устойчивости и нестойкости комплексов (т. е. константы, выраженные через равновесные концентрации) зависят также и от концентраций реагентов, ионной силы раствора. Поэтому обычно, приводя числовое значение концентрационной константы устойчивости или нестойкости комплекса, кроме записи химического уравнения соответствующего равновесия необходимо указывать не только температуру, но и ионную силу раствора  $I_{\text{с}}$ . В качестве примера, поясняющего выше-

сказанное, приведем логарифмы полных концентрационных констант устойчивости некоторых комплексов в водных растворах при температуре 20—30 °C:

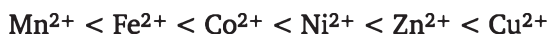


$$K_y = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}; \lg K_y = 12,03; I_c = 0;$$



$$K_y = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}; \lg K_y = 33; I_c = 0.$$

Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однитипного состава и строения с лигандами, образующими координационные связи через донорные атомы кислорода или азота, часто изменяются в последовательности:



Эта последовательность называется *рядом Эрвинга — Вильямса*. Она имеет также и теоретическое обоснование. В табл. 6.3 приведены в качестве иллюстрации логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов указанных металлов-комплексобразователей (Me) состава  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  и  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  при температуре, близкой к комнатной, и ионной силе растворов  $I_c = 0$  (для комплекса марганца(II) ионная сила  $I_c = 2$ ).

Таблица 6.3

Логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов металлов

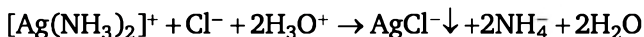
Комплекс	$\lg K_y$					
	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$[\text{Me}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	1,3	2,2	3,50	4,79	4,43	7,33
$[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	—	3,7	5,07	4,79	9,08	12,03

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации их в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т. д. Если, например, организм перенасыщен соединениями какого-либо металла, что приводит к его отравлению различной степени сложности, то в организм вводят антидоты — нетоксичные лиганды (некоторые комплексоны, унитиол и др.), которые образуют устойчивые растворимые комплексы с этим металлом, выводятся затем из организма естественным путем. Если, напротив, в организме ощущается недостаток каких-либо металлов (например, дефицит железа при малокровии), то при лечении в организм вводят комплексные соединения этих металлов (умеренной прочности).

## 6.4. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах

**Влияние кислотности среды.** Изменение pH раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно в тех случаях, когда в реакциях образования комплексов или же в побочных реакциях лигандов участвуют ионы водорода.

Так, аммиачный комплекс серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  может существовать в нейтральных и слабощелочных растворах, тогда как в кислой среде он разрушается с выделением осадка хлорида серебра  $\text{AgCl}$ :

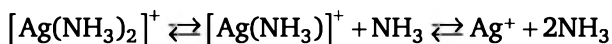


Довольно часто для полноты связывания ионов металла в комплекс реакции комплексообразования проводят в слабощелочной среде.

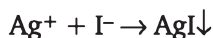
**Влияние концентрации лигандов.** Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс. Действительно, при увеличении концентрации лигандов  $L$  равновесие смещается вправо и концентрация «свободных» ионов металла уменьшается.

**Влияние посторонних ионов, образующих малорастворимые соединения с металлом-комплексообразователем.** Введение в растворы посторонних ионов иногда может привести к разрушению комплексов.

Рассмотрим, например, равновесие в растворе аммиачного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (без указания молекул воды, замещающих молекулы аммиака при их отщеплении из внутренней сферы комплекса):



Поскольку этот комплекс довольно устойчив (логарифм константы устойчивости  $K_y$  при комнатной температуре равен  $\lg K_y = 7,21$ ), то в обычных условиях равновесие сдвинуто влево — в сторону образования комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . При введении в раствор иодид-ионов  $\text{I}^-$  возможно выпадение осадка иодида серебра  $\text{AgI}$  вследствие протекания реакции



поскольку произведение растворимости иодида серебра  $\text{PP}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$  очень мало (на несколько порядков меньше произведения растворимости хлорида серебра  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ).

**Влияние ионной силы раствора.** Ионная сила раствора также оказывает влияние на равновесие комплексообразования, поскольку с изменением ионной силы раствора изменяются равновесные активности ионов — участников реакции и, следовательно, соотношение между равновесными концентрациями реагентов.

**Влияние температуры.** Константы устойчивости и нестойкости комплексов зависят от температуры. Влияние температуры на процессы комплексообразования проявляется в соответствии с принципом Ле-Шателье в зависимости от тепловых эффектов реакций.

## 6.5. Применение комплексных соединений в химическом анализе

**Осаждение катионов и анионов из растворов.** Катионы калия  $K^+$  осаждают с помощью гексахлороплатината натрия  $Na_2[PtCl_6]$  или платинахлористоводородной кислоты:



Осаждение катионов калия можно также проводить с помощью гексанитрокобальтата(III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ :



Еще менее растворим в воде гексанитрокобальтат(III) калия и серебра(I)  $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ , осаждающийся из водных растворов в виде оранжево-желтого осадка.

Осаждение катионов аммония  $NH_4^+$  можно осуществить растворами гексахлороплатината натрия  $Na_2[PtCl_6]$  или платинахлористоводородной кислоты  $H_2[PtCl_6]$  (как и катионов калия):



Висмут(III) осаждают из водных растворов в форме комплекса  $[Cr(NH_3)_6][BiCl_6]$ .

Аналогично можно осадить из водных растворов сурьму(V) в виде устойчивого и весьма малорастворимого комплекса  $[Cr(en)_3][SbS_4]$ , где *en* — молекула этилендиамина. Это очень удобный и быстрый метод определения полумикроколичеств сурьмы.

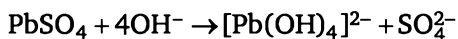
**Растворение осадков.** Для растворения осадка хлорида серебра  $AgCl$  используют реакцию образования растворимого комплекса  $[Ag(NH_3)_2]Cl$



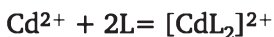
Обработка щелочами при нагревании осадка сульфата свинца  $PbSO_4$  приводит к его растворению вследствие образования растворимого комплекса  $[Pb(OH)_4]^{2-}$ :



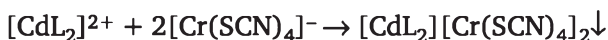
в ионной форме



**Разделение ионов путем дробного осаждения или дробного растворения.** Ионы кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  и цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , обладающие сходными свойствами, можно разделить дробным осаждением с последующим их определением. Для этого в раствор, содержащий смесь катионов кадмия и цинка, вводят тиокарбамид  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  и затем комплекс хрома(III)  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4]$ . Образующийся растворимый тиокарбамидный комплекс кадмия



где L — молекула тиокарбамида, осаждается в форме малорастворимого осадка красного цвета с комплексом хрома



Осадок кадмиевого комплекса можно отделить от маточника, в котором остаются катионы цинка.

Другой пример — отделение серебра из смеси хлоридов серебра и ртути:  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Осадок, состоящий из этой смеси, обрабатывают раствором аммиака. Серебро переходит в раствор вследствие образования растворимого комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$



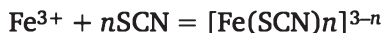
Хлорид ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  остается в осадке, который постепенно темнеет вследствие выделения металлической ртути при реакции хлорида ртути(I) с аммиаком.

Аналогично можно перевести в раствор из осадков гидроксидов катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  в форме растворимых аммиачных комплексов, тогда как гидроксиды магния, марганца, железа, сурьмы, висмута остаются в осадке, поскольку не образуют растворимых аммиакатов.

**Определение ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексов.** Многие комплексные соединения обладают характерной окраской, что позволяет использовать их для обнаружения ионов в растворе. Так, катионы  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  можно определить по образованию темно-синих осадков «турнбулевой сини»  $\text{Fe}_3^{2+} [\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_2$  и «берлинской лазури»  $\text{Fe}_4^{3+} [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$  при реакциях с феррицианид-ионом  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и ферроцианид-ионом  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  соответственно:

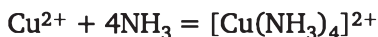


Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  можно обнаружить также по образованию в растворе окрашенных в красный цвет тиоцианатных комплексов железа(III):



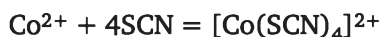
где  $n = 1 - 3$ .

Катионы меди(II)  $\text{Cu}^{2+}$  определяют, действуя раствором аммиака на раствор, содержащий катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . При этом протекает реакция образования растворимого аммиачного комплекса меди(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ярко-синего цвета:

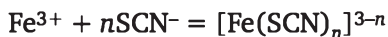


**Маскирование ионов в растворе (устранение их мешающего действия).** Ионы, мешающие обнаружению других ионов в растворе, нередко можно связывать в прочные комплексы с помощью подходящих лигандов, что понижает концентрацию их аквакомплексов в растворе и тем самым устраняет их мешающее действие.

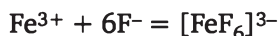
Рассмотрим, например, возможность определения ионов  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  реакцией с тиоцианат-ионами  $\text{SCN}^-$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  образуют с тиоцианат-ионами комплексы  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  синего цвета:



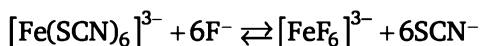
Тетратиоцианатный комплекс кобальта(II) не очень устойчив ( $\lg K_y = 2,20$ , т. е.  $K_y = 1,6 \cdot 10^2$ ), и в разбавленных растворах равновесие сильно смещено влево. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  также образуют с тиоцианат-ионами окрашенные (в красный цвет) тиоцианатные комплексы  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ :



При  $n = 6$  константа устойчивости комплекса железа(III)  $K_y = 1,7 \times 10^3$  ( $\lg K_y = 3,23$ ), т. е. этот комплекс несколько устойчивее тиоцианатного комплекса кобальта(II). На фоне окрашенного комплекса железа(III) окраску соединения кобальта(II) заметить практически невозможно, т. е. катионы  $\text{Fe}^{3+}$  мешают открытию ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Мешающее действие катионов железа(III) можно подавить введением в раствор фторид-ионов  $\text{F}^-$ . В присутствии этих анионов железо(III) связывается в очень прочный бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ :



с константой устойчивости  $K_y = 7 \cdot 10^{11}$  ( $\lg K_y = 11,86$ ), на несколько порядков превышающей константу устойчивости тиоцианатного комплекса железа(III). Последний в присутствии фторид-ионов разрушается и переходит во фторидный комплекс железа(III):



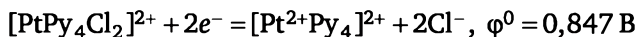
Концентрационная константа этого равновесия ( $K_c = 4,1 \cdot 10^8$ ) достаточно большая, поэтому равновесие практически полностью сдвинуто



вправо — в сторону образования фторидного комплекса железа(III), т. е. тиоцианатный комплекс практически разрушается. Ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в этих условиях не образует прочных фторидных комплексов.

Для маскирования ионов металлов (устранения их мешающего действия) используют их связывание в хлоридные, тиосульфатные, аммиачные комплексы, в комплексоны. Основное условие, которое должно при этом выполняться, состоит в том, что образующийся комплекс, в который связываются мешающие ионы, должен обладать высокой устойчивостью (высоким значением константы устойчивости  $K_y$ ), а определяемый ион, напротив, не должен образовывать устойчивые комплексы с маскирующим агентом.

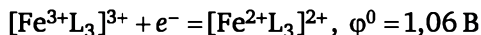
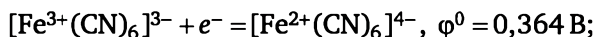
**Изменение окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) редокс-систем.** Образование различных комплексов влияет на величину ОВП редокс-пар. Рассмотрим, например, редокс-пару  $\text{Pt}^{4+} | \text{Pt}^{2+}$ , которой соответствует полуреакция  $\text{Pt}^{4+} + 2e^- = \text{Pt}^{2+}$ . Ионы  $\text{Pt}^{4+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  в растворе присутствуют в форме комплексов, причем природа лигандов и состав комплексов влияют на величину ОВП:



(Py — пиридин,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

Здесь величины стандартного ОВП даны для 0,1 моль/л водных растворов  $\text{HCl}$  при комнатной температуре.

Другой пример — редокс-пара  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ , которой соответствует полуреакция  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\varphi^0 = 0,771 \text{ В}$ . Той же редокс-паре в комплексах соответствуют уже другие величины стандартного ОВП:



(L — молекула 1,10-фенантролина  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ).

Изменения значений ОВП, как мы видим, могут быть весьма значительными.

**Концентрирование веществ.** Для концентрирования веществ иногда используют образование комплексов, которые затем экстрагируют из большого объема водной фазы в малый объем жидкой органической фазы.

Так, например, проводят экстракцию катионов кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  в форме оксихинолинового комплекса из водных растворов хлороформным раствором 8-оксихинолина.

**Определение катионов металлов люминесцентным методом.** Комплексообразование используют в соответствующем анализе для перевода ионов в люминесцирующий комплекс.



Так, катионы цинка  $Zn^{2+}$  в присутствии бензоина  $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$  образуют комплексы, обладающие интенсивной флуоресценцией.

Люминесцентным методом можно обнаружить и определять катионы бериллия  $Be^{2+}$ , алюминия  $Al^{3+}$ , галлия  $Ga^{3+}$ , индия  $In^{3+}$ , скандия  $Sc^{3+}$  в присутствии морина, который образует комплексные соединения с этими катионами; ионы бериллия — также и в присутствии 1-амино-4-оксиантрахинона и т. д.

**Фиксирование точки эквивалентности в титриметрическом анализе.** Образование или разрушение комплексов используется для определения конца титрования. Это явление подробно рассматривается в курсе титриметрического анализа.

## 6.6. Органические реагенты в химическом анализе

Многие органические реактивы с неорганическими ионами дают окрашенные комплексные соединения, цветные осадки; получаются вещества, изменяющие свою окраску под действием окислителей и восстановителей. Органические реактивы, как правило, характеризуются высокой чувствительностью и позволяют обнаруживать ничтожно малые количества ионов. Кроме того, органические реактивы часто дают возможность обнаруживать отдельные ионы без их разделения, что очень важно для практики.

Еще в 1884 г. М. А. Ильинский предложил использовать органическое вещество  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол  $C_{10}H_6(NO)OH$  в качестве реактива на ионы кобальта, так как оно дает пурпурно-красный осадок внутрикомплексного соединения  $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$ , нерастворимый в хлороводородной и азотной кислотах.

В 1905 г. другой русский ученый, Л. А. Чугаев, рекомендовал обнаруживать ионы никеля с помощью органического реактива — диметилглиоксима. Органические реактивы широко используются в капельном анализе, разработанном Н. А. Тананаевым. Первые органические реактивы были найдены эмпирически. В дальнейшем советские ученые В. И. Кузнецов, А. П. Терентьев, Л. М. Кульберг, И. М. Коренман и др., изучая зависимость между строением молекул органических веществ и их взаимодействием с неорганическими ионами, нашли научное обоснование синтезу новых реактивов.

При изыскании новых селективно действующих органических реактивов используют соединения с определенными группами атомов: гидроксильной —OH, гидросульфидной —SH, оксимной —NOH, иминной —NH, карбоксильной —COOH, сульфогруппой —SO<sub>3</sub>H и др. Водород этих групп может замещаться ионами металлов.

Характер взаимодействия неорганических ионов с органическими реактивами зависит от положения соответствующих элементов в периодической системе, от электронных структур ионов и строения молекул

органических веществ. Органические реактивы многочисленны и разнообразны. Приведем сведения только о некоторых из них.

**$\alpha$ -Диметилглиоксим** (реактив Чугаева)  $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$  применяют для обнаружения не только иона  $\text{Ni}^{2+}$ , но также ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , с которыми он образует кристаллические яркоокрашенные осадки.

**Дифенилтиокарбазон** (дитизон)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN}=\text{NC}_6\text{H}_5$  — один из часто применяемых реактивов на катионы третьей аналитической группы, а также на все другие катионы, осаждаемые сероводородом.

**Рубеановодородная кислота**  $(\text{NHCSH})_2$  дает с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  зелено-черный осадок, с ионом  $\text{Ni}^{2+}$  — темно-фиолетовый, а с ионом  $\text{Co}^{2+}$  — желто-бурый.

**Дипикриламин**  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$  (реактив Полуэктова) образует с ионом  $\text{K}^+$  мелкокристаллический оранжево-красный осадок.

**8-Оксихинолин**  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$  из аммиачных растворов солей магния выделяет зеленовато-желтый кристаллический осадок  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . Является также реактивом на множество других ионов.

**Ализарин**  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$  дает с гидроксидом алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком.

**Бензидин**  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ , окисляясь ионами хрома(VI) или марганца(VII), дает соединения синего цвета.

**Дифениламин**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  окисляется ионами  $\text{NO}_3^-$  с образованием продукта интенсивно-синего цвета. Аналогично действуют на него некоторые другие окислители.

**Стильбазо**  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2$  является реактивом на катион алюминия, с которым при pH 5,5 дает розовую окраску (предложен В. И. Кузнецовым).

**Арсеназо**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2\text{AsNa}_2$  дает с катионом алюминия и некоторыми другими ионами фиолетовую окраску различных оттенков (предложен В. И. Кузнецовым).

**Диэтилдитиофосфорная кислота**  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSH}$  — реактив, предложенный А. И. Бусевым для выполнения цветных реакций на катионы меди, висмута и ряда других металлов.

**Диэтилдитиокарбамина́т натрия**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}$  используется как реагент на катионы меди(II) и никеля(II).

**Магнезон ИРЕА**  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{SClNa}$  в присутствии катионов магния изменяет сине-фиолетовую окраску на ярко-красную (при pH 9,8—11,2).

**Родамин Б**  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$  в присутствии хлоридного комплекса сурьмы(V) изменяет розовую окраску на синюю или фиолетовую.

**Нитрон**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_4\text{CH}$  осаждает из уксуснокислых растворов нитрат-ион в виде игольчатых кристаллов.

Органические реактивы применяются для обнаружения и особенно количественного определения микроэлементов (медь, цинк, кобальт, никель, марганец и др.) в почвах и растительном материале.

## 6.7. Значение комплексных соединений в сельскохозяйственном анализе

Комплексные соединения играют важную роль в биохимических процессах, осуществляя в клетке перенос электронов, протонов, фосфатных и других групп. Исследования, посвященные изучению различных ферментов, соединений типа хлорофилла и гемоглобина, позволили установить, что при очень небольших содержаниях комплексные соединения металлов участвуют в передаче наследственной информации и деятельности нервной системы.

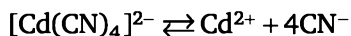
В настоящее время активно развивается направление по применению различных комплексов в минеральном питании растений. Изучение влияния этих удобрений на рост и развитие растений, качество продукции требует от аналитика понимания закономерностей образования комплексов, их устойчивости в различных средах, возможности взаимодействия с ионами и соединениями в почвенном растворе, клеточном соке.

Аналитическая химия позволила установить, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов происходят с участием комплексообразования.

## 6.8. Примеры расчетов

**Пример 1.** Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кадмия в 0,1 моль/л водном растворе комплекса  $K_2[Cd(CN)_4]$ , содержащем цианид калия, при концентрации  $c(KCN) = 1,0$  моль/л. Логарифм константы устойчивости комплексного аниона  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  равен  $lgK_y = 17,11$ .

*Решение.* Равновесие в растворе комплекса



Концентрационная константа устойчивости комплекса

$$K_y = \frac{[Cd(CN)_4]^{2-}}{[Cd^{2+}][CN^-]^4}.$$

Поскольку константа устойчивости комплексного аниона  $K_y = 10^{17,11}$  велика, то можно приближенно считать степень его диссоциации  $\alpha \ll 1$ , а его равновесную концентрацию — равной исходной концентрации ионов кадмия  $[Cd(CN)_4]^{2+} = 0,1$  моль/л. Равновесную концентрацию цианид-ионов можно принять равной концентрации цианида калия  $[CN^-] = 1,0$  моль/л, поскольку количеством цианид-ионов, образующихся при диссоциации комплексного аниона, можно пренебречь как ничтожно малым по сравнению с их количеством, введенным в рас-

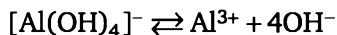
твор с цианидом калия, который как сильный электролит диссоциирует полностью на ионы  $K^+$  и  $CN^-$ .

Тогда  $K_y = 0,1 / [Cd^{2+}] \cdot 1^4$ . Из этого выражения следует:

$$[Cd^{2+}] = 0,1 / K_y = 0,1 / 10^{17,11} = 10^{-18,1} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

**Пример 2.** Рассчитайте равновесную концентрацию ионов алюминия в 1,0 М водном растворе комплекса  $Na[Al(OH)_4]$  при pH 11. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $[Al(OH)_4]^-$   $\lg K_y = 33$ .

*Решение.* Равновесие в растворе комплексного аниона



Концентрационная константа устойчивости

$$K_y = \frac{[Al(OH)_4]^-}{[Al^{3+}][OH^-]^4}.$$

Поскольку значение константы устойчивости велико ( $K_y = 10^{33}$ ), то можно принять приближение  $\alpha \ll 1$ , а  $[Al(OH)_4]^- \approx 1,0$  моль/л.

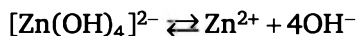
Равновесная концентрация гидроксид-ионов определяется величиной рОН раствора:  $pH + pOH = 14$ ;  $pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3$ ;  $[OH^-] = 10^{-3}$  моль/л.

Найдем равновесную концентрацию иона алюминия:

$$[Al^{3+}] = [Al(OH)_4]^- / K_y [OH^-]^4 = 1 [10^{33} \cdot (10^{-3})^4] = 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

**Пример 3.** Определите, как изменится равновесная концентрация ионов цинка в 1,0 М водном растворе комплекса  $Na_2[Zn(OH)_4]$ , если pH раствора увеличить от 11 до 12. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $\lg K_y = 14,8$ .

*Решение.* В растворе устанавливается равновесие



Концентрационная константа устойчивости комплекса

$$K_y = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}][OH^-]^4}.$$

Константа достаточно велика ( $K_y = 10^{14,8}$ ), поэтому можно воспользоваться приближением  $\alpha \ll 1$ , т. е.  $[Zn(OH)_4]^{2-} = 1,0$  моль/л. В этом приближении  $[Zn^{2+}] = 1,0 / K_y [OH^-]^4$ . Рассчитаем равновесные концентрации ионов цинка  $[Zn^{2+}]_1$  и  $[Zn^{2+}]_2$  при двух значениях pH раствора pH<sub>1</sub> 11 и pH<sub>2</sub> 12 соответственно, поступая, как в примере 2:

$$pOH_1 = 14 - pH_1 = 14 - 11 = 3; [OH^-] = 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[Zn^{2+}]_1 = 1 / 10^{14,8} (10^{-3})^4 = 10^{-2,8} \text{ моль/л};$$

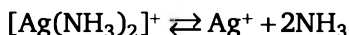
$$pOH_2 = 14 - pH_2 = 14 - 12 = 2; [OH^-]_2 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[Zn^{2+}]_2 = 1 / 10^{14,8} (10^{-2})^4 = 10^{-6,8} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, при увеличении pH раствора от 11 до 12 равновесная концентрация ионов цинка уменьшается в  $10^4$  раз.

**Пример 4.** Выясните, образуется ли осадок иодида серебра AgI, если к водному раствору комплекса  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$  с концентрацией 0,2 моль/л прибавить равный объем 0,2 моль/л водного раствора иодида натрия NaI. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного катиона  $[Ag(NH_3)_2]^+$  равен  $\lg K_y = 7,23$ , произведение растворимости иодида серебра  $ПР(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ .

*Решение.* В водном растворе комплекс  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , как и все комплексы ионного типа, полностью отщепляет анион внешней сферы. Внутренняя координационная сфера диссоциирует частично по схеме

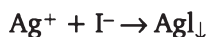


Поскольку константа устойчивости комплексного катиона  $K_y = 10^{7,23}$  довольно большая, то степень его диссоциации мала и можно ограничиться приближением  $\alpha \ll 1$ .

Иодид натрия как сильный электролит в водном растворе распадается на ионы полностью



так что концентрация иодид-ионов в растворе равна концентрации исходного иодида натрия. Так как в растворе присутствуют ионы  $Ag^+$  и  $I^-$ , то возможно образование малорастворимого осадка иодида серебра:



Осадок образуется, если ионное произведение  $c(Ag^+) \cdot c(I^-)$  будет превышать произведение растворимости  $ПР(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ . Следовательно, для решения вопроса о том, образуется или не образуется осадок иодида серебра в рассматриваемых условиях, требуется найти величину ионного произведения и сравнить ее с произведением растворимости. Если окажется, что  $c(Ag^+) \cdot c(I^-) > ПР(AgI)$ , то при смешивании растворов осадок образуется. Если же  $c(Ag^+) \cdot c(I^-) < ПР(AgI)$  — не образуется. Найдем концентрацию ионов серебра  $c(Ag^+)$  и иодид-ионов  $c(I^-)$  в момент смешивания растворов. С учетом того, что при смешивании равных объемов растворов концентрации растворенных веществ уменьшаются в 2 раза, имеем:  $c(I^-) = 0,2 : 2 = 0,1$  моль/л; концентрация комплекса  $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0,2 : 2 = 0,1$  моль/л.

Рассчитаем концентрацию ионов серебра(I), равную его равновесной концентрации, возникающей при диссоциации комплексного катиона:  $c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+]$ . Константа устойчивости комплексного катиона:

$$K_y = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}.$$

Поскольку при диссоциации комплексного катиона  $[\text{NH}_3] = 2[\text{Ag}^+]$ , то

$$K_y = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+](2[\text{Ag}^+])^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{4[\text{Ag}^+]^3};$$

$$[\text{Ag}^+] = \left( \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{4K_y} \right)^{1/3};$$

$$[\text{Ag}^+] = (0,1 / 4 \cdot 10^{7,23})^{1/3} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = c(\text{Ag}^+).$$

Поэтому ионное произведение  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,14 \cdot 10^{-4}$ , что намного превышает произведение растворимости  $\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ .

При смешивании растворов образуется осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ .

## Контрольные вопросы и задания

1. Рассчитайте полную константу устойчивости  $K_y$  и полную константу нестойкости  $K_n$  комплексного аниона  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ , если в водном 1,0 М растворе комплекса  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$  равновесные концентрации ионов свинца(II) и иодид-ионов равны:  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,054 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{I}^-] = 0,216 \text{ моль/л}$ .

Ответ:  $\lg K_y = 3,93$ ,  $K_y = 8,51 \cdot 10^3$ ,  $K_n = 1,18 \cdot 10^{-4}$ .

2. Рассчитайте полную константу устойчивости  $K_y$  и полную константу нестойкости  $K_n$  комплексного катиона  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в водном растворе при 30 °С и ионной силе раствора, равной двум, если логарифмы ступенчатых констант устойчивости  $\lg K_{y1} = 2,65$ ,  $\lg K_{y2} = 2,10$ ,  $\lg K_{y3} = 1,44$  и  $\lg K_{y4} = 0,93$ .

Ответ:  $\lg K_y = 7,12$ ,  $K_y = 1,32 \cdot 10^7$ ,  $K_n = 7,58 \cdot 10^{-8}$ .

3. Определите равновесные концентрации ионов железа(III) и цианид-ионов  $\text{CN}^-$  в водном (1,0 моль/л) растворе феррицианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного феррицианид-иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $\lg K_y = 43,9$ .

Ответ:  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{CN}^-] = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ .

4. Рассчитайте равновесные концентрации ионов железа(III) и фторид-ионов  $\text{F}^-$  в водном растворе, содержащем комплекс  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$  с концентрацией 0,1 моль/л. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $[\text{FeF}_6]^{3-}$   $\lg K_y = 16,10$ .

Ответ:  $[\text{Fe}^{3+}] = 7,76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{F}^-] = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

5. Рассчитайте степень диссоциации а комплексного аниона  $[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-$  и равновесные концентрации ионов  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-]$  в водном растворе, в котором исходная концентрация указанного комплексного аниона  $c([\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-) = 0,1 \text{ моль/л}$ . Логарифм концентрационной константы устойчи-



востии комплексного аниона  $\lg K_y = 0,31$  (ионная сила  $I_c = 2$ , температура близка к комнатной).

Ответ:  $\alpha = 0,85$ ,  $[\text{Ag}^+] = 0,085$  моль/л,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,085$  моль/л,  $[[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-] = 0,015$  моль/л.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов висмута(III) в 0,1 М растворе комплекса  $\text{K}_3[\text{BiI}_6]$ , содержащем иодид калия KI с концентрацией 0,100 моль/л. Логарифм константы устойчивости комплексного аниона  $[\text{BiI}_6]^{3-}$   $\lg K_y = 19,1$ .

Ответ:  $[\text{Bi}^{3+}] = 7,9 \cdot 10^{-15}$  моль/л.

7. Покажите, во сколько раз уменьшится равновесная концентрация ионов серебра(I) в 0,1 М растворе комплекса  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , если к этому раствору прибавить цианид калия KCN до концентрации  $c(\text{KCN}) = 0,10$  моль/л. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   $\lg K_y = 20,55$ .

Ответ: уменьшится примерно в  $1,5 \cdot 10^{13}$  раз.

8. Выясните, образуется ли осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ , если к водному 0,2 М раствору этилендиаминтетраацетатного комплекса бария  $\text{Na}_2[\text{BaY}]$ , где  $\text{Y}^{4-}$  — этилендиаминтетраацетат-ион, прибавить равный объем водного 0,2 М раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $[\text{BaY}]^{2-}$   $\lg K_y = 7,78$ . Произведение растворимости сульфата бария  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Ответ: осадок образуется, так как  $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) > \text{PP}(\text{BaSO}_4)$ .

9. Покажите, образуется ли осадок сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$ , если, как и в предыдущем примере, к водному (0,2 М) раствору ЭДТА-комплекса свинца  $\text{Na}_2[\text{PbY}]$  прибавить равный объем водного (0,2 М) раствора серной кислоты. Логарифм концентрационной константы устойчивости комплексного аниона  $[\text{PbY}]^{2-}$   $\lg K_y = 18,04$ . Произведение растворимости сульфата свинца  $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

Ответ: осадок не образуется, так как  $c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) < \text{PP}(\text{PbSO}_4)$ .

10. Определите, какой объем водного 0,3 М раствора аммиака потребуется для растворения 66,4 мг хромата серебра(I)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  по реакции:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CrO}_4$ .

Ответ: примерно 2,67 мл.

11. Дайте определения понятий: комплексообразователь, лиганд, координационное число, дентатность.

12. Найдите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и неэлектролиты:  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .



## **Глава 7**

# **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

В аналитической химии реакции образования малорастворимых соединений широко применяются как в качественном, так и в количественном анализе.

Аналитическая классификация катионов основана на различной растворимости их сульфидов, фосфатов, гидроксидов. Более половины качественных реакций на обнаружение катионов и анионов сопровождается образованием труднорастворимых соединений. Реакции осаждения используют для разделения многокомпонентных смесей, удаления мешающих ионов.

В количественном анализе один из классических методов — гравиметрия — основан на выделении определяемого компонента в виде малорастворимого соединения. Реакции осаждения лежат в основе и другого метода — осадительного титрования.

Чтобы обеспечить минимальную погрешность анализа, необходимо хорошо знать условия образования и растворения осадков, применимость закона действующих масс к равновесиям в гетерогенных системах.

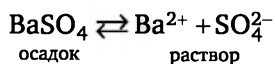
### **7.1. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита**

В предыдущей главе закон действующих масс применен к гомогенным, т. е. однородным, системам. Рассмотрим гетерогенные (неоднородные) системы, например насыщенные растворы, соприкасающиеся с осадком того или иного вещества. Насыщенный раствор и осадок отделены друг от друга поверхностью раздела и являются фазами гетерогенной системы.

Выполняя такие важные аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, мы имеем дело с гетерогенными системами.

Возьмем малорастворимый электролит, например сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ , и приведем его в соприкосновение с водой. Кристаллическая

решетка  $\text{BaSO}_4$  образована ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые в процессе растворения под действием диполей воды переходят с поверхности кристаллов в раствор. Одновременно начинается и обратный процесс — осаждение  $\text{BaSO}_4$ :



Постепенно скорость растворения вещества уменьшается, а скорость противоположного процесса — осаждения — увеличивается, что и приводит к состоянию динамического равновесия, при котором число ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , уходящих в единицу времени с поверхности твердой фазы, равно числу ионов, возвращающихся на эту поверхность. Таким образом, получается насыщенный раствор сульфата бария.

Концентрация насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре определяет *растворимость* этого вещества. Используют различные способы выражения растворимости, но наиболее широко — *молярную растворимость* вещества. Молярная растворимость  $s$  вещества — это количество растворенного вещества, содержащееся в одном литре его насыщенного раствора:

$$s = \frac{m}{MV}, \quad (7.1)$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V$  — объем насыщенного раствора, л.

Молярная растворимость вещества выражается в моль/л.

К насыщенному раствору как к равновесной системе применим закон действующих масс. Если скорость растворения  $x_1$  показывает число ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , уходящих за определенное время с поверхности твердой фазы в раствор, то скорость должна быть прямо пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности. Однако при уменьшении общего количества твердой фазы (в процессе растворения) расположение ионов на ее поверхности остается неизменным. Поэтому можно допустить, что скорость растворения твердой фазы остается постоянной и равной некоторой величине  $K_1$ :

$$v_1 = K_1. \quad (7.2)$$

Скорость  $v_2$  противоположного процесса — осаждения — определяется числом столкновений ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  с единицей поверхности кристаллов  $\text{BaSO}_4$  за то же время. Очевидно, она будет тем больше, чем выше концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе. Согласно закону действующих масс

$$v_2 = K_2[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}], \quad (7.3)$$

где  $K_2$  — величина постоянная при неизменной температуре.

В насыщенном растворе скорости обоих процессов равны ( $v_1 = v_2$ ). Поэтому, объединяя уравнения (7.2) и (7.3), можно написать:

$$K_2[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 \text{ или } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_1 / K_2. \quad (7.4)$$

Отношение двух постоянных величин  $K_1 / K_2$  — величина постоянная, которую принято обозначать ПР (или  $K_s^0$ ). Из уравнения (7.4) следует:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]. \quad (7.5)$$

Величина ПР количественно характеризует растворимость малорастворимого электролита и называется *произведением растворимости*.

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита — величина, равная произведению равновесных концентраций ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

В общем случае малорастворимый электролит типа  $K_n A_m$  диссоциирует по уравнению



Произведение растворимости при этом можно выразить так:

$$\text{ПР}(K_n A_m) = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m, \quad (7.7)$$

где  $[K^{m+}]$  и  $[A^{n-}]$  — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита  $K_n A_m$ ;  $n$  и  $m$  — показатели степени, в которую необходимо возвести концентрации соответствующих ионов. Например:  $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$ .

Как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.

Произведение растворимости — константа фазового равновесия малорастворимого электролита в его насыщенном растворе (символ ПР, единица — моль <sup>$(n+m)$</sup>  · л <sup>$-(n+m)$</sup> ).

Численные величины ПР некоторых малорастворимых электролитов приводятся в приложении А, 6А. Для точного вычисления произведений растворимости следует пользоваться показателями не равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита, а их активности, так как в растворах электролитов действуют межйонные силы взаимодействия. Если учитывать эти силы, то выражение ПР для того же сульфата бария приобретает иной вид:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}),$$

или с применением коэффициентов активности ионов:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot \gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-}), \quad (7.8)$$

где  $a(\text{Ba}^{2+})$  и  $a(\text{SO}_4^{2-})$  — значения активности ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\gamma(\text{Ba}^{2+})$  и  $\gamma(\text{SO}_4^{2-})$  — коэффициенты активности этих ионов.

Для малорастворимого электролита  $\text{K}_n\text{A}_m$  произведение растворимости, выраженное через активности ионов, имеет вид

$$\text{ПР}(\text{K}_n\text{A}_m) = a^n(\text{K}^{m+}) \cdot a^m(\text{A}^{n-}), \quad (7.9)$$

где  $a^n$  — активность катионов, моль/л;  $a^m$  — активность анионов, моль/л.

В насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов весьма незначительны, поэтому и силы межйонного взаимодействия в них настолько слабы, что обычно ими можно пренебречь. На практике произведение растворимости электролита вычисляют, пользуясь только равновесными концентрациями ионов. Исключения составляют величины ПР относительно хорошо растворимых электролитов.

Зная растворимость электролита, легко вычислить его ПР, и наоборот.

#### Пример 1

Растворимость сульфата бария при 25 °С равна 0,00245 г/л. Вычислите ПР( $\text{BaSO}_4$ ).

*Решение.* Молярная масса  $\text{BaSO}_4$  составляет 233,4 г/моль. Молярная растворимость  $s(\text{BaSO}_4) = 0,00245 / 233,4 = 0,0000105 = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Диссоциируя, 1 моль  $\text{BaSO}_4$  образует 1 моль ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и 1 моль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , следовательно, концентрации этих ионов в насыщенном растворе должны быть одинаковыми, т. е.  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

По уравнению (7.5) находим значение произведения растворимости сульфата бария:  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>2</sup> · л<sup>-2</sup>.

При вычислении произведения растворимости сравнительно хорошо растворимых электролитов нельзя пренебрегать силами межйонного взаимодействия, необходимо учитывать коэффициенты активности ионов. Вычисляя произведение растворимости достаточно хорошо растворимого электролита, обязательно учитывают ионную силу раствора.

#### Пример 2

Растворимость сульфата кальция при 20 °С равна 2 г/л. Вычислите ПР( $\text{CaSO}_4$ ).

*Решение.* Сначала вычисляем молярную растворимость  $s$  (концентрацию насыщенного раствора)  $\text{CaSO}_4$ ; зная, что молярная масса сульфата кальция равна 136 г/моль, используем уравнение (5.1):  $s(\text{CaSO}_4) = 2 / 136 = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Поскольку при диссоциации каждый моль  $\text{CaSO}_4$  образует 1 моль ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и 1 моль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , то  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Зная концентрацию ионов, вычисляем ионную силу раствора см. (4.10):

$$I_c = 0,5([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = 0,5(1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4) = 0,06.$$

Находим значения коэффициентов активности (см. приложение А, 4А) для двухзарядных ионов в растворе с ионной силой 0,06:  $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,42$ ,  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42$ . Зная концентрацию ионов и их коэффициенты активности, вычисляем произведение растворимости сульфата кальция:

$$\begin{aligned}\text{ПР}(\text{CaSO}_4) &= c(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \\ &= (1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,42)^2 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.\end{aligned}$$

Вычисленное значение  $\text{ПР}(\text{CaSO}_4)$  отличается от найденного опытным путем, которое равно  $6,1 \cdot 10^{-5}$ , так как действительные величины коэффициентов активности  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  немного отличаются от средних значений, приведенных в приложении.

### Пример 3

Вычислите растворимость гидроксида магния при 25 °С, если  $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^3 \cdot \text{л}^{-3}$ .

*Решение.* В насыщенном растворе гидроксида магния устанавливается равновесие:



Произведение растворимости гидроксида магния имеет вид:  $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ .

Равновесная концентрация ионов магния равна растворимости  $s$ :  $[\text{Mg}^{2+}] = s$ ; равновесная концентрация ионов  $[\text{OH}^-]$  в 2 раза больше:  $[\text{OH}^-] = 2s$ . Следовательно, выражение произведения растворимости можно выразить в виде:  $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [s][2s]^2 = 4s^3$ .

Из этого выражения вычисляем растворимость:

$$s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Проверяем полученное значение растворимости гидроксида магния, вычислив произведение растворимости

$$\begin{aligned}\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) &= 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4})^2 = 19,652 \cdot 10^{-12} = \\ &= 2 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^3 \cdot \text{л}^{-3}.\end{aligned}$$

Расчет совпадает с фактическим значением ПР.

Произведение растворимости, выраженное через молярные концентрации ионов, — размерная величина, поскольку размерна молярная концентрация. Однако обычно, приводя числовые значения произведения растворимости, единицы измерения для краткости записи не указывают.

Произведение растворимости зависит от тех же факторов, что и растворимость: от природы электролита, температуры, природы растворителя, присутствия других электролитов в растворе.

## 7.2. Влияние одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита. Солевой эффект

Константа фазового равновесия — произведение растворимости — позволяет глубже понять процессы в насыщенном, ненасыщенном и пересыщенном растворах электролита. Раствор того или иного малорастворимого электролита становится насыщенным при данной температуре, когда произведение концентраций его ионов (ионное произведение) достигает величины ПР. Например, в насыщенном растворе сульфата бария ионное произведение равно произведению растворимости:  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ .

Концентрация растворенного вещества в ненасыщенном растворе ниже, чем в насыщенном, а произведение концентраций ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  меньше произведения растворимости:  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] < \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ .

Если произведение концентраций ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  превысит ПР электролита, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу. Для пересыщенного раствора сульфата бария:  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ .

Следовательно, если концентрации ионов в растворе выше их молярной растворимости, равновесие сдвигается в сторону образования осадка. Осадок будет выпадать до тех пор, пока концентрации ионов не станут равными их концентрации в насыщенном растворе, т. е. когда произведение концентрации ионов сравняется с произведением растворимости.

Переходы от ненасыщенных растворов к насыщенным или от насыщенных к пересыщенным осуществляют добавлением к раствору хорошо диссоциирующего электролита с одноименным ионом. Так, если к ненасыщенному раствору сульфата бария добавлять серную кислоту или сульфат натрия, т. е. сильный электролит, содержащий одноименный анион  $SO_4^{2-}$ , то ионное произведение сначала достигнет величины  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ , а затем превысит ее. Из пересыщенного при данной температуре раствора выпадает осадок сульфата бария.

*Растворимость того или иного малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.*

Однако на растворимость веществ влияют не только сильные электролиты с одноименными ионами. Она может изменяться и от присутствия солей, не имеющих с ними общих ионов. Но в этом случае растворимость не понижается, а, наоборот, увеличивается. Например, растворимость таких малорастворимых сульфатов, как  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ , заметно повышается от прибавления солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и др. При этом с повышением концентрации прибавленной соли увеличивается растворимость. Это явление называется *солевым эффектом*. Повышение растворимости электролита, например сульфата бария, при добавлении других солей легко объясняется, если исходить из уравнения (7.8), учитывающего коэффициенты активности ионов.



### Пример

В насыщенном растворе сульфата бария установилось гетерогенное равновесие:  $\text{BaSO}_{4(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ . При введении в эту систему одинаковых объемов 0,1 М растворов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaBr}$  осадок сульфата бария растворился. Рассчитайте активность ионов бария и сульфат-ионов в присутствии введенных электролитов и обоснуйте растворение осадка.

**Решение.** Вычислим молярную концентрацию ионов бария и сульфат-ионов в насыщенном растворе сульфата бария до введения посторонних электролитов:  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$ . Обозначим молярную концентрацию ионов бария  $x$ , в насыщенном растворе концентрация сульфат-ионов равна концентрации ионов бария. Следовательно,

$$x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2},$$

$$x = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Введем в эту систему одинаковые объемы 0,1 М растворов:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ . В насыщенном растворе сульфата бария молярная концентрация  $s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

Рассчитаем ионную силу раствора после введения одинаковых объемов 0,1 М растворов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$  (без учета разбавления). В растворе над осадком будут находиться ионы:  $\text{Ba}^{2+}$  ( $c = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $c = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  (0,1 моль/л),  $2\text{Cl}^-$  (0,1 моль/л),  $\text{K}^+$  (0,1 моль/л),  $\text{NO}_3^-$  (0,1 моль/л),  $\text{Na}^+$  (0,1 моль/л),  $\text{Br}^-$  (0,1 моль/л).

Концентрации ионов бария и сульфат-ионов очень малы, и их можно не учитывать при расчете ионной силы раствора (см. уравнение (4.10));

$$I_c = 0,5[c(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-) + c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-) + c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{Br}^-) \cdot z^2(\text{Br}^-)];$$

$$I_c = 0,5(0,1 \cdot 4 + 2 \cdot 0,1 + 0,1 + 0,1 + 0,1 + 0,1) = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Найдем коэффициенты активности для иона бария и сульфат-иона (ионы однотипные, коэффициент активности будет одинаков) по уравнению (4.11):

$$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{I_c} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,5} = -0,5 \cdot 4 \cdot 0,707;$$

$$\lg \gamma = -1,41 = \bar{2},59;$$

находим антилогарифм:  $\gamma = 3,9 \cdot 10^{-2}$ .

Вычислим активность ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в присутствии посторонних электролитов:  $a(\text{Ba}^{2+}) = c \cdot \gamma = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 3,9 \cdot 10^{-2} = 4,095 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ;  $a(\text{SO}_4^{2-}) = a(\text{Ba}^{2+})$ , так как исходные концентрации и коэффициент активности одинаковы. Произведение активностей ионов равно

$$a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = (4,095 \cdot 10^{-7})^2 = 16,77 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.$$

Осадок растворится, так как резко уменьшается произведение активностей ионов над осадком, оно значительно меньше произведения растворимости:  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$ .

При незначительной концентрации посторонних электролитов (менее 0,1 моль/л) ионная сила возрастает в меньшей степени, обу-



словливая только увеличение растворимости осадка, но не полное растворение.

Установлено, что в присутствии 0,1 моль  $\text{KNO}_3$  в 1 л раствора растворимость сульфата бария, составляющая обычно  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л, увеличивается до  $2,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, т. е. приблизительно в 2,2 раза.

### 7.3. Условия образования осадков

Произведение растворимости позволяет предвидеть образование (или растворение) осадков при выполнении химических реакций.

**Осаждение и концентрация ионов.** При смешивании растворов соли кальция, например хлорида кальция и какого-нибудь сульфата, допустим,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , возникают условия для соединения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и образования осадка сульфата кальция. Однако осадок может выпасть только в том случае, если после смешивания раствор окажется пересыщенным в отношении сульфата кальция, т. е. если произведение концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  превысит  $\text{PP}(\text{CaSO}_4)$ . Рассчитаем, будет ли выпадать осадок при смешивании растворов хлорида кальция и сульфата натрия, имеющих ту или иную концентрацию.

#### Пример 1

Для обнаружения иона  $\text{Ca}^{2+}$  смешивают равные объемы 0,01 М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выпадет ли осадок  $\text{CaSO}_4$ ?

*Решение.* После смешивания равных объемов двух растворов общий объем жидкости увеличился в 2 раза, а концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  соответственно уменьшились в 2 раза, т. е. стали равны 0,005 или  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При диссоциации 1 моль  $\text{CaCl}_2$  дает 1 моль  $\text{Ca}^{2+}$ , а 1 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 1 моль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Следовательно, концентрация каждого из этих ионов в смеси также составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Поэтому в первый момент после смешивания произведение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  будет равно:  $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .

При 25 °С  $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$ , и в данном случае произведение концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  не достигает величины  $\text{PP}$ . Раствор остается ненасыщенным, и осадок  $\text{CaSO}_4$  не образуется.

**Пример 2.** Выпадет ли осадок  $\text{CaSO}_4$  при смешивании равных объемов 0,01 М раствора  $\text{CaCl}_2$  и 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

*Решение.* Рассуждая так же, как и в предыдущем примере, находим, что в первый момент после смешивания растворов концентрации ионов будут равны

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и } [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда их произведение равно: } [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-4}.$$

Полученное ионное произведение превышает величину  $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$ , раствор пересыщен относительно этой соли, и большая часть сульфата кальция выпадет в осадок.

*Осадок малорастворимого электролита образуется только тогда, когда произведение концентраций ионов превысит величину его произведения растворимости (при данной температуре).*

Малорастворимый электролит будет осаждаться до тех пор, пока ионное произведение, постепенно уменьшаясь, не станет равно произведению растворимости осадка. Затем снова устанавливается равновесие между осадком и раствором, осаждение прекращается.

Известно, что не существует веществ, абсолютно не растворимых в воде. Поэтому при осаждении в растворе всегда остается какое-то количество ионов, отвечающее величине произведения растворимости электролита. Если оно не очень велико (менее  $10^{-5}$  моль/л) и не мешает выполнению последующих аналитических реакций, то говорят, что достигнуто практически полное осаждение. Но часто полное осаждение иона достигается лишь при соблюдении ряда особых условий. Полнота осаждения малорастворимого электролита зависит от ряда факторов: природы осаждаемого вещества, осадителя, растворителя, растворимости осаждаемого соединения, температуры, присутствия посторонних веществ, pH среды, условий осаждения, возможности протекания побочных реакций и др.

**Осаждение и растворимость.** Рассмотрим влияние растворимости осаждаемого соединения на полноту осаждения иона. Катионы  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  можно осаждать из анализируемого раствора в виде сульфатов, хроматов, карбонатов и оксалатов. Произведения растворимости этих соединений равны:

$$PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}; PP(CaSO_4) = 6,1 \cdot 10^{-5};$$

$$PP(BaCrO_4) = 2,4 \cdot 10^{-10}; PP(CaCrO_4) = 2,3 \cdot 10^{-2};$$

$$PP(BaCO_3) = 8,0 \cdot 10^{-9}; PP(CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9};$$

$$PP(BaC_2O_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}; PP(CaC_2O_4) = 2 \cdot 10^{-9}.$$

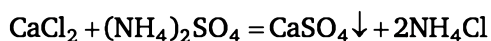
Соединения однотипные, поэтому их растворимость можно сравнивать по величинам их произведений растворимости. При прочих равных условиях осаждение  $Ba^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  будет тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого мы осаждаем данный ион. Приведенные величины произведений растворимости однотипных соединений показывают, что из солей бария наименее растворим сульфат  $BaSO_4$ , а из солей кальция — оксалат  $CaC_2O_4$ . Поэтому наиболее полно  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  удастся осадить именно в виде этих соединений. Очевидно, для осаждения  $Ba^{2+}$  следует воспользоваться анионом  $SO_4^{2-}$  (т. е.  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  и т. п.), а для осаждения  $Ca^{2+}$  — ионом  $C_2O_4^{2-}$  (т. е.  $(NH_4)_2C_2O_4$ ,  $Na_2C_2O_4$  и др.).

**Осаждение и количество осадителя.** Казалось бы, что достичь полного осаждения того или иного иона можно, прибавив эквивалентное по уравнению реакции количество осаждающего иона. На самом же деле

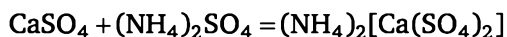
эквивалентного количества осадителя оказывается недостаточно. Над осадком, в пределах произведения растворимости, остается еще некоторая концентрация неосажденного иона. Чтобы рассчитать количество осадителя для практически полного осаждения иона, пользуются правилом произведения растворимости. Например, если известно, что  $PP(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^5$ , то для более полного осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  в виде сульфата нужно добавить избыток осадителя, т. е. избыток сульфата:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т. п. Произведение концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в насыщенном растворе остается величиной постоянной. Следовательно, чем выше станет концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в результате прибавления осадителя, тем меньше останется в растворе неосажденных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и тем полнее будет осаждение.

Подобно этому при отделении  $\text{Mg}^{2+}$  от других катионов в виде гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  действуют избытком  $\text{KOH}$ , иначе полное осаждение  $\text{Mg}^{2+}$  не будет достигнуто из-за заметной растворимости гидроксида магния.

*Для практически полного осаждения иона в виде малорастворимого соединения нужно, чтобы осаждающий реактив (осадитель) был в избытке.* Установлено, что при этом лучше всего брать полуторное количество осадителя. Большой избыток осадителя не только не способствует полноте осаждения иона, но и, наоборот, часто вызывает растворение осадка. Например, исходя из  $PP(\text{CaSO}_4)$ , можно было бы ожидать, что чем больше осадителя, например сульфата аммония, будет прибавлено к раствору, тем полнее станет осаждение:



В действительности же большой избыток сульфата аммония не понижает, а повышает растворимость осадка вследствие образования более растворимой комплексной соли:



Иногда повышение растворимости осадков при добавлении большого избытка осадителя бывает обусловлено амфотерностью осажденных гидроксидов, например  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , или образованием кислых солей. Кроме того, чрезмерный избыток осадителя вызывает солевой эффект и растворимость осадков повышается.

**Влияние температуры и растворителя.** Температура и растворитель влияют на величину произведения растворимости и, следовательно, на растворимость осадка, образование осадка. Процессы растворения твердых веществ в большинстве случаев сопровождаются поглощением тепла — эндотермические процессы. Это связано с затратами энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки, поэтому с повышением температуры растворимость малорастворимых соединений, как правило, увеличивается.

Повышение растворимости осадка при нагревании используют в гравиметрическом анализе для получения крупнокристаллических осадков, а понижение растворимости при охлаждении — для более полного осаждения веществ.

На полноту осаждения сильно влияет растворитель. Неорганические малорастворимые соединения в воде растворимы лучше, чем в органических растворителях. Добавление к воде органических растворителей широко используют в практике анализа для уменьшения растворимости веществ. Например, для увеличения полноты осаждения сульфата кальция из водных растворов к ним добавляют этанол.

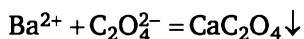
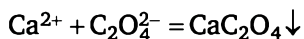
**Осаждение и реакция среды раствора.** Важное значение для полноты осаждения ионов имеет реакция среды, т. е. величина pH анализируемого раствора, так как полное осаждение каждого вещества происходит в определенной области концентрации ионов водорода. Регулируют pH раствора добавлением кислот, щелочей или буферных смесей. При этом кислоту или щелочь выбирают с таким расчетом, чтобы они не помешали дальнейшему ходу анализа. Так, перед обнаружением  $K^+$  можно нейтрализовать кислый раствор гидроксидом натрия, но не калия или аммония.

Особенно удобны для регулирования pH раствора буферные смеси (глава 4). Однако каждая из них обладает вполне определенной буферной емкостью, т. е. может связывать заранее известное и не очень большое число ионов  $H^+$  или  $OH^-$ . Поэтому сильнокислотные и сильнощелочные растворы предварительно нейтрализуют щелочью или кислотой, после чего применяют буферную смесь.

## 7.4. Фракционированное (дробное) осаждение ионов

Нередко прибавляемый реактив образует малорастворимые соединения не с одним, а с двумя или несколькими ионами, находящимися в растворе. Если при этом берут избыток реактива, то образуется смесь осадков нескольких малорастворимых электролитов. Однако если реактив приливать постепенно (по каплям), то осадки этих соединений будут выделяться в определенной последовательности, соответствующей их растворимости.

Допустим, что в растворе одновременно присутствуют катионы  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ , концентрации их одинаковы и равны  $10^{-1}$  моль/л. При постепенном добавлении к этой смеси раствора оксалата аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  возможно течение двух реакций:



Однако первым выпадает в осадок то соединение, для которого раньше будет достигнута (и превышена) величина произведения рас-

творимости. Значения произведений растворимости оксалатов кальция и бария таковы:

$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

Исходя из этого, можно вычислить, какие концентрации иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  необходимы для начала осаждения оксалатов кальция и бария. Обозначим концентрацию оксалат-иона, необходимую для осаждения оксалата кальция, через  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](\text{CaC}_2\text{O}_4)$ , а для осаждения оксалата бария — соответственно через  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](\text{BaC}_2\text{O}_4)$ . Тогда можно написать:

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](\text{CaC}_2\text{O}_4) &= \text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) / [\text{Ca}^{2+}] = (2,6 \cdot 10^{-9}) : 10^{-1} = \\ &= 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](\text{BaC}_2\text{O}_4) &= \text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) / [\text{Ba}^{2+}] = (1,6 \cdot 10^{-7}) : 10^{-1} = \\ &= 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, для начала осаждения оксалата кальция требуется концентрация оксалат-иона  $2,6 \cdot 10^{-8}$  моль/л, а для осаждения оксалата бария — гораздо большая концентрация иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , равная  $1,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Первым из смеси будет осаждаться оксалат кальция, для которого значение произведения растворимости достигается раньше, чем для оксалата бария.

Таким образом, осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности, в какой достигаются величины произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива. Такое последовательное осаждение называется *фракционированным* (или *дробным*).

При дальнейшем прибавлении осадителя может наступить момент, когда из раствора начнут выделяться одновременно оба осадка, так как и для оксалата бария произведение концентраций ионов станет выше значения произведения растворимости. Это произойдет, когда будет достигнуто условие  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-6} : (2,6 \cdot 10^{-9}) \approx 62$ .

Следовательно, раствор окажется насыщенным по отношению к оксалатам бария и кальция, когда концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  станет меньше концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  приблизительно в 62 раза, при этом оксалат аммония будет одновременно осаждавать оксалаты кальция и бария. Если указанное соотношение концентраций ионов не достигнуто, в осадок выпадает только оксалат кальция. При одновременном осаждении двух солей возможно образование изоморфных соединений.

Последовательность выпадения осадков зависит не только от величин произведений растворимости, но и от концентраций соответствующих ионов в растворе. Например, увеличив концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в 100 раз и более по отношению к концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , удастся вызвать обратную последовательность осаждения оксалатов бария и кальция, т. е. первым выпадает осадок оксалата бария.

В аргентометрии (метод количественного анализа) практикуется прибавление раствора нитрата серебра к смеси, которая содержит определяемый хлорид-ион, а также хромат калия, играющий роль индикатора. При этом возможно течение двух реакций с образованием разнотипных осадков.

Величины произведений растворимости хлорида и хромата серебра таковы:

$$\begin{aligned}\text{ПР}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}; \\ \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 9 \cdot 10^{-12}.\end{aligned}$$

Исходя из этого, можно вычислить концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$ , необходимую для начала осаждения хлорида и хромата серебра. Например, если исходная концентрация  $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-1}$  моль/л, то

$$[\text{Ag}^+](\text{AgCl}) = \text{ПР}(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

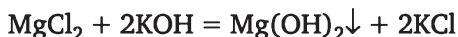
$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+](\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= \sqrt{\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{CrO}_4^{2-}]} = \\ &= \sqrt{9 \cdot 10^{-12}/10^{-1}} = 9,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

Очевидно, первым выпадает белый осадок хлорида серебра, для которого значение произведения растворимости достигается при меньшей концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ . Появление бурого осадка хромата серебра будет указывать на полноту осаждения хлорид-ионов. Как видим, хромат калия выполняет роль индикатора.

Фракционированное осаждение используют в качественном химическом анализе. Кроме того, принцип дробного осаждения находит применение в осадочной хроматографии, а также при выполнении реакций капельным методом.

## 7.5. Условия растворения осадков

**Растворение и диссоциация соединений.** Действуя щелочью на раствор соли  $\text{Mg}^{2+}$ , можно получить малорастворимый гидроксид:

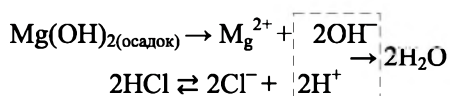


Если к части полученного осадка прилить хлороводородную кислоту, то он легко переходит в раствор. При добавлении к другой части осадка гидроксида магния небольшого количества хлорида аммония осадок также растворяется. Наконец, если к раствору хлорида магния сначала прибавить хлорид аммония, а затем  $\text{KOH}$ , то осадок гидроксида магния вовсе не выпадет. Сущность процессов растворения объясняется с помощью константы фазового равновесия — произведения растворимости.



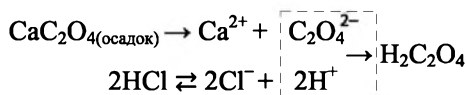
Раствор, соприкасающийся с полученным осадком, насыщен по отношению к гидроксиду магния, и ионное произведение  $|\text{Mg}^{2+}| \cdot [\text{OH}^-]^2 = \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ . Если прибавить к нему немного кислоты, то катионы  $\text{H}^+$  будут связывать ионы  $\text{OH}^-$  в недиссоциированные молекулы воды. В результате этого процесса произведение концентраций ионов  $([\text{Mg}^{2+}]) \cdot ([\text{OH}^-]^2)$  окажется меньше величины ПР, раствор станет ненасыщенным, что вызовет смещение равновесия в сторону реакции растворения осадка.

Через некоторое время динамическое равновесие может опять установиться, но если продолжать прибавление кислоты, то оно все время будет нарушаться, смещаясь в сторону растворения осадка, пока он не растворится полностью. Механизм растворения гидроксида магния можно изобразить следующей схемой:



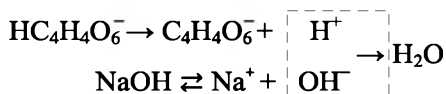
Следовательно, для растворения какого-нибудь осадка необходимо связывать один из его ионов в растворе ионом другого вещества в малодиссоциирующее соединение.

Малорастворимые соли слабых кислот потому и растворяются в сильных кислотах, что при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают анионы солей в малодиссоциированные молекулы слабых кислот. Например:



Исключение составляют нерастворимые соли слабых кислот с очень малой величиной произведения растворимости, например сульфид ртути(II) —  $\text{ПР}(\text{HgS}) = 4 \cdot 10^{-53}$ . Сместить равновесие между осадком сульфида ртути и раствором, действуя сильной кислотой, невозможно, так как сероводородная кислота образует гораздо больше ионов  $\text{HS}^-$ , чем их получается за счет растворимости  $\text{HgS}$ .

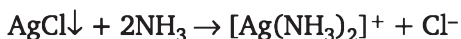
Кислые соли некоторых слабых кислот растворяются не только в сильных кислотах, но и в щелочах. Например, гидротартрат калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  посылает в раствор анионы  $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ , частично отщепляющие ионы  $\text{H}^+$ , которые могут связываться анионами  $\text{OH}^-$  щелочи с образованием воды. В результате этого равновесие смещается вправо и осадок растворяется:



**Растворение и комплексообразование.** Иногда осадки солей растворяются с образованием прочных комплексных ионов. Так, хлорид

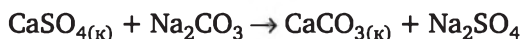


серебра легко растворяется в растворе аммиака, потому что ионы  $\text{Ag}^+$ , посылаемые осадком в раствор, связываются молекулами аммиака в комплексные катионы:

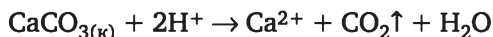


Понижение концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  приводит к нарушению равновесия между раствором и твердой фазой, т. е. к растворению осадка.

Наименее растворимые вещества (например,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$  и др.) переводят в раствор с помощью окислителей (концентрированная азотная кислота, или «царская водка», т. е. смесь одного объема концентрированной азотной кислоты с тремя объемами концентрированной хлороводородной кислоты). Малорастворимые соли сильных кислот (сульфаты щелочноземельных металлов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ , хлорид серебра  $\text{AgCl}$  и др.) в кислых средах не растворяются, так как при этом малодиссоциированные соединения не образуются. Для перевода сульфатов кальция, бария, стронция в раствор из осадков смесь обрабатывают при нагревании раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сплавлением. При такой обработке сульфаты переходят в карбонаты:



Операцию обработки осадка сульфатов раствором соды повторяют несколько раз, периодически удаляя раствор, в котором накапливаются сульфат-ионы, поскольку они препятствуют растворению осадка. Образовавшиеся малорастворимые карбонаты растворяют в кислотах (хлороводородной, уксусной, азотной):



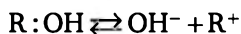
## 7.6. Амфотерные гидроксиды в химическом анализе

Состав любого гидроксида можно выразить формулой  $\text{R}(\text{OH})_x$ , где  $\text{R}$  — центральный ион, а  $\text{OH}^-$  — гидроксид-ион. Отнесение гидроксида к классу оснований или кислот зависит от типа диссоциации его молекул в водном растворе.

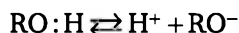
Полярные молекулы при растворении в воде диссоциируют по месту наиболее полярной связи. Например, в молекуле серной кислоты наиболее полярной является связь  $\text{O}-\text{H}$  и диссоциация происходит с отщеплением катионов  $\text{H}^+$ . В молекуле гидроксида калия наиболее полярная связь  $\text{O}-\text{K}$ , и соединение диссоциирует с образованием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Катион  $\text{H}^+$  отщепляется тем легче, чем полярнее связь между атомами водорода и остальной частью молекулы. Например, в водных растворах катионы водорода легко отщепляются от молекул  $\text{HCl}$ , труднее отщепляются от молекул уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , незначительно — от молекул фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и практически не отщепляются от молекул

этанола  $C_2H_5OH$ . В углеводородных радикалах ( $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ) связи  $C-H$  настолько неполярны, что диссоциации по месту таких связей вообще не происходит.

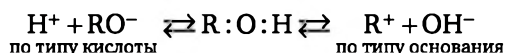
Все основания диссоциируют с отщеплением гидроксид-ионов:



Диссоциацию по типу кислоты изображают схемой:

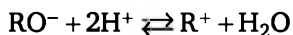
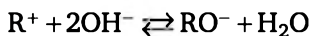


Амфотерные гидроксиды совмещают в себе свойства кислот и оснований. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соль и воду. Молекулы их диссоциируют и по типу основания, и по типу кислоты:



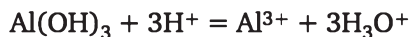
У амфотерных гидроксидов связь между центральным атомом  $R$  и кислородом так же непрочна, как и между кислородом и водородом, полярность этих связей примерно одинакова. К амфотерным электролитам, или амфолитам, относят:  $Zn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Sb(OH)_3$  и др. Все эти гидроксиды являются малорастворимыми соединениями.

В кислых растворах ионы  $OH^-$  будут связываться, вследствие чего равновесие в насыщенном растворе сместится в направлении диссоциации по типу основания и в растворе будут преобладать катионы  $R^+$ . И наоборот, в щелочной среде равновесие смещается в направлении диссоциации по типу кислоты и в растворе преобладают анионы  $RO^-$ . Следовательно, чтобы превратить ионы  $RO^-$  в катионы  $R^+$ , раствор следует подкислить:



При подщелачивании процесс пойдет в сторону образования ионов  $RO^-$ , т. е. эта реакция обратима.

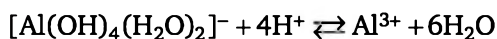
Рассмотрим поведение амфолита в различных средах на примере гидроксида алюминия. Он взаимодействует как с кислотами



так и со щелочами:



Но в водном растворе устанавливается равновесие:



Следовательно, при избытке кислоты алюминий существует в виде катионов (точнее, гидратированных катионов  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ), а при избытке щелочи — в виде анионов (точнее, гидроксокомплексов  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ). Поэтому, чтобы перевести гидроксокомплекс в катион  $\text{Al}^{3+}$ , раствор надо подкислить, а чтобы перевести катион  $\text{Al}^{3+}$  в анион  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , раствор следует сильно подщелочить.

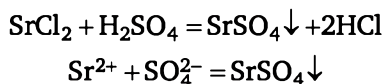
Это справедливо и для равновесий других амфолитов в водных растворах. Сопоставляя константы диссоциации амфотерных гидроксидов по кислотному ( $K_{\text{к}}$ ) и по основному ( $K_{\text{о}}$ ) типам, судят, какие свойства выражены у них сильнее при данном pH в растворе. Например, у гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (для первой ступени)  $K_{\text{к}} = 4 \cdot 10^{-13}$ , а  $K_{\text{о}} = 8 \cdot 10^{-25}$  и, следовательно, кислотные свойства сильнее, чем основные. У гидроксида свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ :  $K_{\text{к}} = 2 \cdot 10^{-16}$ , а  $K_{\text{о}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ , т. е. сильнее выражены основные свойства.

Амфотерность гидроксидов широко используется для разделения смесей ионов, а также при выполнении отдельных реакций на  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и другие ионы. Так, отделение  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  от остальных катионов третьей группы (по щелочному методу) основано на различном характере гидроксидов. Сначала при действии гидроксида натрия все катионы третьей группы осаждаются в виде гидроксидов, но при добавлении избытка щелочи гидроксиды алюминия, хрома и цинка растворяются.

## 7.7. Направление протекания обменных реакций

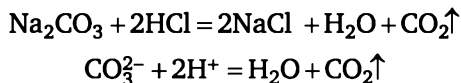
Реакции обмена широко используют в химическом анализе. Их направление зависит от ряда факторов. Так, реакции обмена ионов протекают слева направо при следующих условиях:

1) одно из образующихся веществ выпадает в осадок, например:

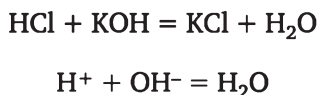


Сульфат стронция имеет столь небольшую величину произведения растворимости, что достигается полное осаждение. Когда получается несколько малорастворимых электролитов, первым выпадает наименее растворимый из них;

2) при образовании летучих соединений, например:



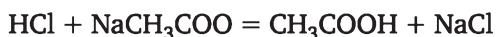
3) при образовании малодиссоциирующих соединений, комплексных ионов. Так, при реакции нейтрализации



ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , соединяясь, дают малодиссоциирующие молекулы воды.

Из рассмотренных примеров вытекает следующее: *обязательным условием течения обменных реакций до конца является удаление из раствора каких-нибудь ионов вследствие образования малорастворимого, летучего или малодиссоциирующего вещества.*

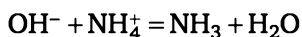
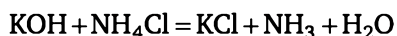
Закономерности течения обменных реакций используют для выполнения различных аналитических операций. Иногда бывает необходимо заменить в растворе сильную минеральную кислоту слабой, как, например, при обнаружении иона  $\text{K}^+$  действием винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Достигается это в результате образования малодиссоциирующих электролитов, т. е. слабых кислот:



Часто для анализа нежелательно присутствие ионов  $\text{NO}_3^-$ , обладающих окислительными свойствами. Тогда раствор, содержащий нитраты, выпаривают с серной кислотой, и пары азотной кислоты улетучиваются из раствора.

Для получения какой-нибудь кислоты из соли действуют на нее другой кислотой, но менее летучей (чаще всего серной).

Сильное основание можно заменить в испытуемом растворе слабым основанием, действуя на него солью аммония:



Этот прием также применяют в качественном анализе.

## **7.8. Значение гетерогенных равновесий в сельскохозяйственном анализе**

При анализе почв, удобрений, растительного материала аналитик часто имеет дело с гетерогенными системами. Процессы растворения, отделения раствора от осадка сопровождают любой вид сельскохозяйственного анализа. Это связано с тем, что в почве, растительном материале вещества находятся в малорастворимом состоянии. Подготовка пробы к анализу включает обязательный процесс извлечения определяемого компонента подходящим растворителем. Эта стадия анализа может быть источником больших погрешностей, если неудачно выбран растворитель, не достигнуто состояние гетерогенного равновесия, неправильно подобран фильтр, недостаточно тщательно выполнены операции фильтрования, промывания осадка на фильтре.

Реакции осаждения используют в сельскохозяйственном анализе для определения содержания хлорид- и сульфат-ионов, фосфора, кремния, клетчатки, для определения железа, алюминия и других мешающих ионов в анализируемых вытяжках.

Кроме того, в сельскохозяйственном анализе широко используется экстрагирование для разделения компонентов. В этом случае гетерогенные равновесия возникают на границе двух жидких фаз, не смешивающихся друг с другом.

В большинстве методов анализа почв, растений, зерна, плодов, овощей и другой сельскохозяйственной продукции на содержание органических веществ (витамины, ферменты, белки, жиры, углеводы) встречаются операции экстрагирования.

Например, в методе определения белка в вегетативных органах для удаления пигментов, мешающих анализу, в качестве экстрагента используют ацетон или смесь ацетона со спиртом (2 : 1).

При определении содержания каротина его экстрагируют бензином.

Таким образом, точность определения различных химических показателей сельскохозяйственного материала во многом зависит от уровня знаний и понимания значимости гетерогенных равновесий в аналитической химии.

## Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятиям «молярная растворимость» и «произведение растворимости».

2. Укажите условия образования осадков. Образуется ли осадок сульфата кальция при смешивании равных объемов сульфата натрия ( $c_1 = 10^{-5}$  моль/л) и хлорида кальция ( $c_2 = 10^{-3}$  моль/л)?

3. Охарактеризуйте условия растворения осадков. Какие из солей — сульфат кальция, карбонат кальция, оксалат кальция — растворяются в хлороводородной кислоте? Почему? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций растворения этих солей.

4. В чем сущность влияния одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита? Выпадет ли осадок стронция при следующих условиях: а) при смешивании равных объемов 0,001 н. растворов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) при добавлении к смеси (а) такого же объема 0,1 н. раствора сульфата натрия?

5. В чем сущность явления «солевой эффект»? Изменится ли растворимость карбоната бария в присутствии следующих электролитов: а) 0,1 М раствора нитрата калия; б) 0,1 М раствора карбоната калия; в) смеси 0,1 М растворов нитратов калия и магния?

6. Рассчитайте произведение растворимости хромата свинца  $\text{PbCrO}_4$ , если в 100 мл его насыщенного раствора содержится  $4,4 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{PbCrO}_4$ .

7. Найдите массу кальция (в граммах) в 1 л насыщенного водного раствора сульфата кальция, если  $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$ .

Ответ:  $3,12 \cdot 10^{-1}$  г.

8. Вычислите  $\text{PP}(\text{CaCO}_3)$ , зная, что растворимость его при данной температуре равна 0,013 г/л.

9. Вычислите растворимость (г/л) гидроксида магния при 25 °С, если  $\text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5 \cdot 10^{-12}$ .

Ответ:  $6,4 \cdot 10^{-3}$  г/л.

10. Образуется ли осадок оксалата кальция при смешивании равных объемов 0,01 М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,57 \cdot 10^{-9}$ )?

11. В чем сущность «дробного» осаждения? В какой последовательности будут осаждаться ионы  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  при действии 0,1 М раствором карбоната аммония, если концентрации их в растворе одинаковы и равны 0,01 моль/л? Ответ обосновать и подтвердить расчетами.

12. Рассчитайте молярную растворимость бромида серебра  $\text{AgBr}$  ( $\text{PP}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ ).

13. В каких из указанных реактивов будет растворяться гидроксид магния: а) хлорид аммония; б) хлороводородная кислота; в) хлорид калия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций растворения и обоснуйте ответ.





# **Часть II**

# **КАЧЕСТВЕННЫЙ**

# **ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**



## Глава 8

# ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Цель этого раздела аналитической химии — обоснование метода определения качественного состава анализируемой пробы (вещества или смеси веществ) по аналитическому сигналу. Качественный анализ используется для идентификации в исследуемом объекте атомов (элементный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных веществ (вещественный анализ), фаз гетерогенной системы (фазовый анализ). Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к обнаружению катионов и анионов в анализируемой пробе. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала и способа разделения смеси веществ.

Качественный химический анализ используют в сельскохозяйственном производстве и при решении проблем защиты окружающей среды. В агрохимической службе он применяется при анализе минеральных удобрений, почв, растительного материала, а в контроле окружающей среды — для обнаружения загрязняющих веществ.

### 8.1. Аналитические реакции и способы их выполнения

*Аналитическими* называют реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом: выпадением (или растворением) осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

Поскольку анализируемые вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях, качественные аналитические реакции выполняют «сухим» и «мокрым» способами. Анализ «сухим» способом осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол («перлов») и рассмотрение металлических «корольков». Эти приемы называют пирохимическими (от греч. *pyr* — огонь).

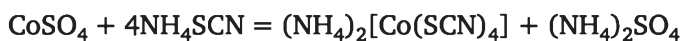
Выполняя пробу на окрашивание пламени, исследуемое вещество на петле платиновой (или нихромовой) проволоочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента (табл. 8.1).

**Окрашивание пламени некоторыми элементами**

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Натрий	Ярко-желтый	Барий	Желто-зеленый
Калий	Фиолетовый	Медь	Ярко-зеленый
Кальций	Кирпично-красный	Бор	Зеленый
Стронций	Карминово-красный	Свинец и мышьяк	Бледно-голубой

Окрашенные стекла, или перлы, готовят сплавлением исследуемого вещества с тетраборатом натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или с гидрофосфатом натрия-аммония ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в ушке из платиновой проволоки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла. Например, хром окрашивает перл в зеленый цвет, кобальт — в синий, марганец — в фиолетовый.

В 1898 г. Ф. М. Флавицкий предложил метод растирания твердого анализируемого вещества с твердым реактивом. Метод применим в тех случаях, когда при растирании порошков образуются окрашенные соединения или выделяются газообразные вещества. Например, при растирании в фарфоровой ступке нескольких кристаллов сульфата кобальта(II) с твердым тиоцианатом аммония появляется синяя окраска комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ :



Если исследуемое вещество содержит железо(III), то при растирании с тиоцианатом аммония появляется красно-бурое окрашивание  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . При растирании смеси соли аммония с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  выделяется аммиак, обнаруживаемый по характерному запаху. Метод растирания, позволяющий работать с очень небольшими количествами веществ, применяется в полумикро- и микрохимическом анализе. Анализ «сухим» способом используют главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд. В лабораторных условиях наибольшее применение получили реакции, происходящие в растворах. Исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор, в котором обнаруживают те или иные ионы.

В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения реакций аналитические методы подразделяют на макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрометоды (табл. 8.2).

Таблица 8.2

**Классификация методов анализа в зависимости от массы и объема исследуемого вещества**

Метод	Масса, г	Объем, мл
Макроанализ	1—10	10—100
Полумикроанализ	0,05—0,5	1—10

Метод	Масса, г	Объем, мл
Микроанализ	$10^{-3}$ — $10^{-6}$	$10^{-2}$ — $10^{-4}$
Ультрамикроанализ	$10^{-6}$ — $10^{-9}$	$10^{-4}$ — $10^{-6}$
Субмикроанализ	$10^{-9}$ — $10^{-12}$	$10^{-7}$ — $10^{-10}$

Для проведения анализа макрометодом берут сравнительно большие количества веществ, например 1—10 г сухого материала или 10—100 мл раствора. При этом реакции выполняют в обычных пробирках, получающиеся осадки отделяют от раствора фильтрованием и промывают их на бумажных фильтрах.

При анализе микрометодом требуется приблизительно в 100—1000 раз меньше сухого вещества или раствора (1 мг сухого вещества или 0,1 мл раствора). Реакции при этом выполняют микрокристаллоскопическим или капельным методом (на стеклянной пластинке). Микрокристаллоскопический анализ, предложенный Т. Е. Ловицем (1798), состоит в обнаружении ионов по форме и цвету образующихся при реакции кристаллов, которые рассматривают под микроскопом.

Например, о присутствии в растворе ионов  $K^+$  судят по образованию кристаллов гексахлороплатината(IV) калия  $K_2[PtCl_6]$  — лимонно-желтых октаэдров, сильно преломляющих свет. Выполняют микрокристаллоскопические реакции обычно на предметных стеклах. Для развития этого метода много сделали П. Н. Ахматов, Д. С. Белянкин, И. М. Коренман, Ф. Файгель.

При капельном анализе, предложенном Н. А. Тананаевым (1920), используют реакции, идущие с изменением окраски раствора или с образованием цветных осадков. На полоску фильтровальной бумаги наносят в той или иной последовательности капли испытуемого раствора и реагентов, наблюдая цвет пятна. Иногда капельные реакции выполняют на часовом стекле, специальной пластинке с углублениями, в фарфоровом тигле. Капельный метод позволяет обнаруживать одновременно несколько ионов, присутствующих в смеси.

Так, если на фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом железа(III), нанести каплю раствора, содержащую ионы  $SCN^-$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , то в центре капли появится синее пятно берлинской лазури, окаймленное красной зоной тиоцианата железа. Таким образом удастся обнаружить ионы  $SCN^-$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  при совместном их присутствии. Однако для работы с малыми количествами веществ необходимы специальная аппаратура и особая техника выполнения аналитических реакций.

Промежуточное положение между макро- и микроанализом занимает полумикрометод качественного химического анализа. Для полумикроанализа берут исследуемого вещества в 20—25 раз меньше, чем при макроанализе, т. е. около 50 мг сухого материала или 1 мл раствора. Полумикроанализ позволяет уменьшить расход реактивов, ускорить выполнение определений, избежать загрязнения воздуха лабора-

тории вредными газами. При достаточно тщательной работе он дает вполне надежные результаты.

Среди микроаналитических методов различают ультрамикроанализ, субмикроанализ и субультрамикроанализ. Эти методы стали интенсивно развиваться в связи с потребностями радиохимии и контроля загрязняющих веществ в окружающей среде.

## 8.2. Требования к аналитическим реакциям, их чувствительность и селективность

В аналитической работе обычно используют химические реакции, протекающие достаточно быстро и полно. Выполняя аналитическую реакцию, необходимо соблюдать условия, которые определяются свойствами получающегося продукта. При несоблюдении этих условий результат не может считаться достоверным. Одним из условий является *среда*. Например, нельзя обнаруживать ион  $\text{Ca}^{2+}$  действием оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии сильной кислоты, так как оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворим в сильных кислотах. Осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , растворимого в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , не может быть получен в аммиачной среде. Если осадок какого-либо вещества, например  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , выпадает только в нейтральной среде, то анализируемый раствор сначала нейтрализуют кислотой или щелочью.

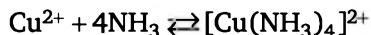
Другим условием выполнения реакций является *поддержание необходимой температуры раствора*. Большинство аналитических реакций выполняют при комнатной температуре или при охлаждении пробирки водой под краном. Это необходимо, например, при осаждении гексагидроксостибиата(V) натрия  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  или гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Некоторые реакции требуют нагревания до определенной температуры. Так, обнаружение иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи на исследуемый раствор выполняют при нагревании.

Не менее важна *концентрация* обнаруживаемого иона в растворе. Если образующееся соединение малорастворимо и выпадает в осадок при очень небольшой концентрации обнаруживаемого иона, то реакция считается высокочувствительной. Понятие о чувствительности распространяют на все аналитические реакции, каким бы внешним эффектом они не сопровождалась.

**Характеристика чувствительности аналитических реакций.** Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется рядом показателей.

1. **Предельное разбавление ( $V_{\text{lim}}$ )** — максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (больше чем в 50 опытах из 100) обнаружен 1 г определяемого вещества при помощи данной аналитической реакции.  $V_{\text{lim}}$  выражается в миллилитрах на грамм (мл/г).

Например: аналитическая реакция иона меди(II)



при которой образуется сине-фиолетовый комплекс аммиаката меди, имеет предельное разбавление 250 000 мл/г ( $V_{\text{lim}} = 2,5 \cdot 10^5$  мл/г), т. е. ионы меди можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1 г меди(II) в 250 000 мл воды. Если в 250 000 мл (250 л) будет содержаться менее 1 г ионов меди, обнаружить их этой реакцией невозможно.

**2. Предельная концентрация  $c_{\text{lim}}$  (или  $c_{\text{min}}$ )** — наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация  $c_{\text{lim}}$  выражается в граммах на миллилитр (г/мл).

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$c_{\text{lim}} = 1 / V_{\text{lim}}. \quad (8.1)$$

Предельная концентрация иона  $\text{Cu}^{2+}$  при аналитической реакции с аммиаком

$$c_{\text{lim}}(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 250\,000 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}.$$

**3. Минимальный объем предельно разбавленного раствора  $V_{\text{min}}$** , мл — наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения определяемого вещества данной аналитической реакцией:  $V_{\text{min}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,05$  мл.

**4. Предел обнаружения (обнаруживаемый минимум)  $m$** , мкг — наименьшая масса определяемого вещества, однозначно обнаруживаемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора (1 мкг =  $10^{-6}$  г).

$$m = c_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6. \quad (8.2)$$

Вычислим обнаруживаемый минимум для иона меди(II) в виде аммиаката:  $m = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 0,05 \text{ мл} \cdot 10^6 = 0,2$  мкг.

Это означает, что если масса ионов меди(II), содержащаяся в 0,05 мл предельно разбавленного раствора, меньше 0,2 мкг, то невозможно обнаружить эти ионы реакцией с аммиаком. Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее обнаруживаемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Иногда для характеристики чувствительности аналитических реакций используют показатель (порог) чувствительности — отрицательный десятичный логарифм предельной концентрации:

$$\begin{aligned} p c_{\text{lim}} &= -\lg c_{\text{lim}}; \\ p c_{\text{lim}}(\text{Cu}^{2+}) &= -\lg 4 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,6 = 5,4. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Международным соглашением установлены следующие величины стандартных объемов раствора ( $V$ ) в различных методах: реакция

в микропробирке (полумикрометод) — 1 мл; капельная реакция — 0,03 мл; реакция на предметном стекле — 0,01 мл.

В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг. Порог чувствительности сильно зависит от условий выполнения реакций, концентрации реактивов, продолжительности их действия, внешнего эффекта, температуры, присутствия посторонних веществ и т. д.

Помимо чувствительности большое значение имеет селективность реакции. *Селективные*, или *избирательные*, реакции дают сходный внешний эффект с несколькими ионами. Например, оксалат аммония образует осадки с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др. Чем меньше таких ионов, тем более выражена избирательность (селективность) реакции. Иногда посторонний ион, присутствуя в растворе, не взаимодействует непосредственно с прибавляемым реактивом, но понижает чувствительность выполняемой реакции. Чтобы устранить влияние посторонних ионов, пользуются так называемыми *маскирующими агентами*, которые переводят мешающие ионы в малодиссоциирующие или комплексные соединения. При этом концентрация посторонних ионов в растворе сильно понижается и помехи устраняются, повышается селективность обнаружения иона.

*Специфической* называют такую реакцию, которая позволяет обнаружить ион в присутствии других ионов. Например, специфична реакция обнаружения иона аммония действием щелочи при нагревании, так как в этих условиях аммиак может выделяться только из солей аммония:



Специфична реакция на иод с крахмалом. Можно считать специфической также реакцию образования кроваво-красного иона  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  при действии тиоцианата на  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако специфических реакций сравнительно немного.

### 8.3. Аналитическая классификация ионов.

#### Групповые реагенты

В качественном анализе применяются реакции обнаружения отдельных ионов, отделения их друг от друга, проверочные. Большое значение имеют реакции разделения, так как совершенно специфических реакций нет и с одним и тем же реактивом в большинстве случаев реагируют несколько ионов. Реагенты, дающие сходный эффект с группой ионов, называются *групповыми*. Разделение элементов в водном растворе основано на том, что одни из них находятся в этом растворе в виде катионов, другие — в виде анионов. В основе аналитической классификации ионов лежит периодический закон Д. И. Менделеева.



Катионы подвергают систематическому анализу, предварительно разделяя их на группы более сходных элементов, а затем на подгруппы, или отдельные катионы определяют дробно в пределах каждой группы. Анионы обнаруживают на основе индивидуальных химических реакций, и некоторое разделение их на группы имеет значение главным образом для предварительных испытаний.

Для качественного систематического анализа катионов предложен ряд методов, предусматривающих разделение их на большее или меньшее число групп. В качестве групповых реагентов используются следующие вещества: сероводород, сульфид аммония, тиосульфат, тиоуксусная кислота, сульфид натрия, гидроксиды калия, натрия, аммиак, щавелевая кислота, карбонаты натрия, аммония, фосфат аммония, гидроксиламин, металлический цинк и др.

В 1871 г. Н. А. Меншуткиным была предложена классификация катионов, в которой они по растворимости образуемых ими карбонатов, сульфидов, хлоридов и гидроксидов подразделяются на пять аналитических групп.

Известно, что наиболее устойчивыми гидратированными катионами являются катионы элементов подгруппы IA — щелочных металлов. Действительно, ни один из указанных общих реактивов не осаждает щелочные металлы, за исключением лития, который может дать в водной среде нерастворимые соединения —  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Щелочные металлы образуют *первую аналитическую группу катионов*, остающуюся обычно в растворе после выделения катионов всех остальных групп. Эти же катионы почти не образуют комплексных соединений и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

Очень устойчиво ионное состояние элементов подгруппы IIA — щелочноземельных металлов и магния (бериллий обладает уже менее резкими металлическими свойствами). Однако катионы щелочноземельных металлов образуют с многозарядными анионами прочные ионные кристаллические решетки и соответствующие осадки в водной среде. Из названных общих реагентов такие осадки дают карбонаты, фосфаты и сульфаты (кроме магния). Для элементов подгруппы IIA также малохарактерно комплексообразование (за исключением бериллия) и участие в окислительно-восстановительных реакциях. Элементы подгруппы IIA (без бериллия) образуют *вторую аналитическую группу катионов*, отличающуюся растворимостью в воде сульфидов и нерастворимостью в воде карбонатов. Магний в зависимости от создаваемых условий анализа может попадать во вторую или первую группу. Он не осаждается карбонатом аммония в присутствии аммонийных солей и попадает при этих условиях в первую аналитическую группу.

Можно осадить катионы второй группы в таких условиях, что магний попадает в эту группу, а затем отделить его от остальных элементов этой группы сульфатным или оксалатным (щавелевокислотным) способом, так как сульфат и оксалат магния в отличие от этих солей

щелочноземельных элементов растворимы в воде (оксалат — только в присутствии аммонийных солей).

Все остальные металлы (III—VIII групп) образуют нерастворимые гидроксиды или сульфиды. Однако и среди них можно наметить три группы. Наиболее активные металлы из числа остающихся после исключения элементов подгрупп IA и IIA периодической системы образуют *третью аналитическую группу катионов*. В нее входит прежде всего амфотерный элемент группы IIA — бериллий, элементы подгрупп IIIA и IIIB, все лантаноиды и актиноиды, а также наиболее активные *d*-элементы — металлы группы IVB и переходные металлы 4-го периода, за исключением меди. Общим для всех них является то, что они образуют осадки гидроксидов или сульфидов только в слабощелочной среде. Эти осадки растворимы в кислотах, так как имеют еще недостаточно ковалентный характер, образуют заметное количество ионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{S}^{2-}$  в растворе и путем взаимодействия указанных анионов с ионами водорода кислоты могут переходить в раствор. Поэтому выделяют их из слабощелочной среды сульфидом аммония в присутствии аммиака и солей аммония. Сульфид аммония — соль очень слабой кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и слабого основания ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). В водном растворе эта соль подвергается гидролизу и раствор содержит ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Поэтому одни катионы третьей аналитической группы образуют с раствором сульфида аммония нерастворимые гидроксиды, а другие — сульфиды, в зависимости от того, какие из этих соединений являются более устойчивыми.

Оценивая положение третьей аналитической группы катионов в периодической системе элементов, ее можно отнести к элементам третьей группы периодической системы и наиболее активным *d*-элементам. Все остальные металлы образуют сульфиды, нерастворимые в кислотах, и выделяются в самостоятельную группу. Из переходных металлов к этой группе сульфидов относятся Co и Ni (в 4-м периоде), Ta и Nb (VB подгруппа).

Граница между группами, для которых групповыми реагентами являются сероводород и сульфид аммония, не является строгой. Катионы, осаждающиеся сероводородом из растворов с концентрацией ионов 0,3 н. (0,3 М раствор  $\text{H}_2\text{S}$ ), относят к четвертой группе. При этих условиях  $\text{ZnS}$  растворяется, поэтому цинк попадает в третью аналитическую группу.

К *четвертой аналитической группе* относят группу нерастворимых сульфидов *d*-элементов (меди, серебра, кадмия и ртути) и *p*-элементов 6-го периода (свинца и висмута).

*Пятую аналитическую группу катионов* составляют в основном *p*-элементы 4-го и 5-го периодов (мышьяк, сурьма, олово).

Такова общая сульфидная аналитическая классификация катионов. Большие группы катионов, в особенности третья, делятся еще на подгруппы. Деление на подгруппы допускает еще большее число вариантов, чем деление на группы. Следует лишь отметить, что часто выделяют

в особую группу катионы, образующие нерастворимые в разбавленных кислотах хлориды. Нерастворимые хлориды (бромиды, иодиды) образуют наименее активные *d*- и *p*-элементы больших периодов в низших валентных состояниях. Выделившиеся в осадок хлориды можно отделить фильтрованием или оставить с раствором; в последнем случае под действием сероводорода они превращаются в менее растворимые сульфиды. Во всяком случае, с точки зрения общей аналитической классификации, группу нерастворимых хлоридов следует рассматривать как подгруппу элементов четвертой аналитической группы (группы сероводорода).

Описанная аналитическая классификация элементов является классической и соответствует периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Следует отметить, что границы между аналитическими группами не являются абсолютными.

В химическом анализе катионов используются методы разделения, основанные на гидролизе и осаждении тех или иных гидроксидов при определенных значениях pH в растворе (табл. 8.3). Особенное значение имеет этот способ для разделения внутри аналитических групп, например в третьей группе при отделении трехзарядных катионов от двухзарядных и т. п. Эти способы разделения основаны на различии кислотно-основных свойств различных ионов.

Таблица 8.3

Значения pH при осаждении гидроксидов металлов ( $t = 18^\circ\text{C}$ )

Катионы	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
Концентрация, моль/л	0,0133	0,00349	0,005	0,01	0,025	0,025	0,025	0,024
pH	2,3	4,14	5,34	6,5	5,49	6,66	6,81	8,41

На основе этой закономерности с помощью веществ, образующих буферные системы, возможно обеспечить осаждение одних катионов в виде гидроксидов, удерживая другие в растворе. Разделение ионов можно осуществить не только путем осаждения соединений некоторых из них. Для этой же цели могут быть использованы современные методы: экстрагирование, хроматография и др.

Для дифференциации ионов большое значение в химическом анализе имеют окислительно-восстановительные реакции. Например, в третьей группе катионов для элементов хрома и марганца характерна реакция окисления их в окрашенные анионы — хромат и перманганат.

В связи с применением различных групповых реагентов в настоящее время сформировались различные аналитические классификации катионов по группам. Наиболее широко применяются следующие классификации: сероводородная (сульфидная); аммиачно-фосфатная; кислотно-щелочная.

Во второй половине XX в. сероводородный метод применяется все реже из-за необходимости использования токсичного сероводорода.

Из разработанных бессероводородных методов классификации катионов наибольшее применение получили аммиачнофосфатный и кислотно-щелочной. В табл. 8.4 представлены аналитические классификации катионов по различным схемам анализа.

Таблица 8.4

**Виды аналитической классификации катионов**

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
<b>Сероводородная схема анализа</b>			
I	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$	—	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде; основной карбонат магния растворим в растворах солей аммония
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Сульфиды растворимы в воде; карбонаты нерастворимы в воде
III	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ (при $\text{pH} \geq 7$ )	Сульфиды (или гидроксиды) нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах
IV	<i>1-я подгруппа</i> $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ <i>2-я подгруппа</i> $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	$\text{H}_2\text{S}$ (при $\text{pH} 0,5$ )	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах; сульфиды катионов 2-й подгруппы растворимы в полисульфиде аммония с образованием тиоанионов
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды и сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
<b>Аммиачно-фосфатная схема анализа</b>			
I	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	—	Фосфаты растворимы в воде
II	<i>1-я подгруппа</i> $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{NH}_3$	Фосфаты нерастворимы в воде и $\text{NH}_3$ ; фосфаты катионов 1-й подгруппы растворимы в $\text{CH}_3\text{COOH}$
III	<i>2-я подгруппа</i> $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3$  $\text{NH}_3$	Фосфаты катионов 2-й подгруппы нерастворимы в $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворимы в $\text{HCl}$ . Фосфаты растворимы в $\text{NH}_3$
IV	$\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	$\text{HNO}_3$	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде и адсорбируют мышьяковую кислоту
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
<b>Кислотно-щелочная схема анализа</b>			
I	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	—	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
IV	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$	$\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи
V	$\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{4+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды нерастворимы в избытке аммиака
VI	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака, гидроксид магния растворим в растворах солей аммония (хлориде, сульфате, нитрате)

Все рассмотренные выше положения и примеры главным образом относились к элементам, которые по ходу систематического анализа попадают в подразделение катионов, хотя в растворах многие из них существуют в анионной форме (Mo, W, V, As и др.).

Большинство неметаллических элементов в анализе обнаруживают в форме анионов. Задача определения анионов более трудная, так как здесь, как правило, требуется не только установить наличие того или другого элемента, но еще и распознать ту конкретную форму, в виде которой он находится.

Например, сера может находиться в составе анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$  и т. д.; только в одном пятивалентном состоянии фосфор образует ряд анионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  и др.). В связи с многообразием состава анионов одного и того же элемента значительно различаются и их свойства.

Свойства аниона определяются не только характеристиками элемента, но и характеристиками всего комплекса атомов, в большинстве случаев еще недостаточно известными. Этими же причинами объясняется то, что для определения анионов фактически нет систематического хода анализа, и их обнаружение проводят дробным методом.

Деление анионов на группы имеет значение только как предварительное испытание, устанавливающее наличие или отсутствие тех или иных ионов. Число таких групп не является общеустановленным, и различные авторы классифицируют анионы на большее или меньшее число групп в зависимости от числа устанавливаемых ими общих пред-



варительных испытаний. Наиболее часто делят анионы на группы путем проведения реакций с растворами  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Часть анионов на основе их окислительно-восстановительных свойств может быть выделена в группы окислителей и восстановителей. В качестве группового реактива для окислителей используется раствор  $\text{KI}$  в кислой среде; выделение иода указывает на наличие анионов этой группы —  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Нитрат- и хлорат-ионы не относятся обычно к этой группе, так как соответствующие реакции с иодидом идут очень медленно.

Группу анионов-восстановителей определяют с помощью различных окислителей, например иода, перманганата в кислой среде. К этой группе обычно относятся анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и некоторые другие. Во всех случаях наличие анионов из той или иной группы служит только направлением для проведения конкретных индивидуальных реакций.

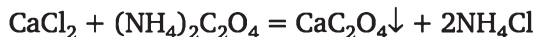
## 8.4. Дробный и систематический анализ

Селективные и специфические реакции позволяют обнаруживать ион в отдельной порции анализируемого раствора. При этом последовательность обнаружения ионов может быть произвольной. Обнаружение ионов с помощью специфических и селективных реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности, называют *дробным анализом*.

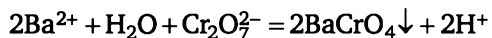
Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Если же используемые реакции не селективны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удастся, то в этом случае применяют так называемый систематический ход анализа.

**Систематический ход анализа** — определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.

Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , но в нем одновременно может содержаться и ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Катион  $\text{Ca}^{2+}$  принято определять в виде оксалата:



Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония дает белый кристаллический осадок не только с  $\text{Ca}^{2+}$ , но также с  $\text{Ba}^{2+}$  и другими ионами. Поэтому, прежде чем обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Последний можно обнаружить в отдельной порции раствора, действуя дихроматом калия, с которым  $\text{Ba}^{2+}$  дает характерный желтый осадок:



Присутствие иона  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает обнаружению иона  $\text{Ba}^{2+}$  этой реакцией, так как хромат кальция  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из концентрированных растворов солей кальция). Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион  $\text{Ba}^{2+}$  отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаружить катион  $\text{Ca}^{2+}$ , действуя оксалатом аммония. Если же катион  $\text{Ba}^{2+}$  присутствует, то, прежде чем определять  $\text{Ca}^{2+}$ , следует полностью удалить из раствора ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Для этого на весь раствор действуют избытком дихромата калия, убеждаются, что ионы  $\text{Ba}^{2+}$  полностью осаждены в виде хромата бария, и, отделив осадок, обнаруживают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только *реакции обнаружения* отдельных ионов, но также и *реакции отделения* их друг от друга. Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например,  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{CaCrO}_4$ ). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделяют катионы  $\text{NH}_4^+$  от ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом соли аммония разлагаются, улетучиваются, а соединения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  остаются. Отделяя один ион от другого, нужно внимательно следить за полнотой разделения, без которой результаты будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона  $\text{NH}_4^+$  можно в дальнейшем «переоткрыть»  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , так как с реактивами на эти катионы взаимодействует и ион аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой.

Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свою область применения. В ходе систематического анализа ионы выделяют из сложной смеси не по одному, а группами, пользуясь одинаковым отношением их к некоторым реактивам. Например, катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуют с анионами  $\text{Cl}^-$  малорастворимые хлориды  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , тогда как хлориды всех других распространенных катионов хорошо растворимы в воде. Поэтому, действуя на анализируемый раствор анионом  $\text{Cl}^-$  в виде хлороводородной кислоты, можно осадить  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и таким образом отделить их от всех остальных катионов. Иногда действие группового реагента состоит не в осаждении, а, наоборот, в растворении каких-нибудь составных частей осадка. При этом некоторые катионы переходят в раствор. Так, если в осадке одновременно находятся сульфиды многих катионов, то, действуя сульфидом натрия, можно перевести в раствор только ртуть(II), мышьяк, сурьму и олово. В данном случае  $\text{Na}_2\text{S}$  также является групповым реагентом.

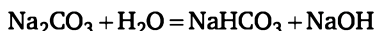
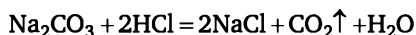
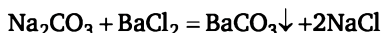
Удобство применения групповых реагентов заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую задачу разделить на несколько



более простых. Кроме того, если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы катионов. При систематическом анализе последовательность выделения аналитических групп из раствора обратна их нумерации. *Первыми выделяют катионы четвертой и пятой групп, катионы же первой группы анализируют в последнюю очередь.*

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие из указанных реакций можно считать аналитическими?



2. В чем различие реакций специфических и селективных?
3. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способов выполнения аналитических реакций?
4. Какие показатели характеризуют чувствительность аналитических реакций?
5. Обнаруживаемый минимум микрокристаллоскопической реакции для кальция в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  равен 0,04 мкг. Вычислите предельную концентрацию иона кальция, при которой он может быть обнаружен данной аналитической реакцией, если  $V_{\min} = 0,1$  мл.

Ответ:  $4 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

6. Чувствительность аналитической реакции обнаружения  $\text{Na}^+$  действием  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  характеризуется предельным разбавлением  $3,3 \cdot 10^{-4}$  мг/л. Вычислите предельную концентрацию и обнаруживаемый минимум данной реакции, считая  $V_{\min} = 0,1$  мл.

Ответ:  $3,03 \cdot 10^{-4}$  г/мл; 30,3 мкг.

7. Обнаруживаемый минимум различных аналитических реакций для иона  $\text{Mg}^{2+}$  имеет значения: при действии щелочей — 40 мкг, с гидрофосфатом натрия — 30 мкг, действием магнезиона — 0,5 мкг. Какой из указанных реактивов лучше всего подходит для идентификации иона магния? Вычислите предельное разбавление для этой реакции, если  $V_{\min} = 0,05$  мл.

Ответ:  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

8. В чем сущность классификации катионов по сероводородной схеме анализа?

9. Какие групповые реагенты используются в аммиачно-фосфатной классификации катионов?

10. Сколько групп катионов предлагается в кислотно-щелочной классификации? В чем различие второй группы катионов по сероводородной классификации и по кислотно-щелочной?

11. Каков состав анализируемого раствора, если добавление к отдельным порциям его  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  не вызвало никакого внешнего эффекта?

12. Назовите критерии, по которым отличают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ.

## Глава 9

# ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

### 9.1. Общая характеристика катионов первой группы

К первой аналитической группе относят катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ . Большинство солей этих ионов хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все катионы, не существует. При систематическом анализе ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$  обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть предварительно удалены. В водных растворах все катионы первой аналитической группы бесцветны. Катион аммония близок по свойствам к катиону  $K^+$  и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония, в отличие от солей других катионов первой группы, разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием. Все соли аммония легко гидролизуются, образуя кислую среду.

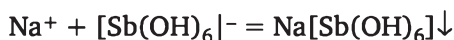
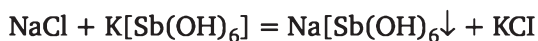
Магний, относящийся ко второй группе периодической системы, во всех соединениях имеет степень окисления  $+2$  и отличается от остальных катионов первой аналитической группы рядом свойств. Так, гидроксид магния плохо растворим в воде и довольно слабое основание. Ион  $Mg^{2+}$  является переходным между катионами первой и второй аналитических групп. Карбонат гидроксомагния  $(MgOH)_2CO_3$ , подобно карбонатам катионов второй группы, малорастворим в воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония не выпадает в осадок. Поэтому ион  $Mg^{2+}$  остается в растворе с катионами первой группы.

Катионы первой аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться в почвах как в подвижном, т. е. доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии. В водной вытяжке из почвы катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$  обычно присутствуют в виде легкорастворимых солей (хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты и т. п.). Значительное содержание солей натрия ( $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaHCO_3$ ) характерно для засоленных почв. При этом наиболее вреден для растений в почве гидрокарбо-

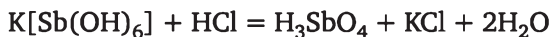
нат натрия, присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель. Ионы  $K^+$  и  $NH_4^+$  в противоположность катиону  $Na^+$ , необходимы для минерального питания растений. Магний содержится в зеленом пигменте — хлорофилле. Катионы первой аналитической группы входят в состав минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других его солей. Ион  $NH_4^+$  содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе  $NH_4H_2PO_4$  и диаммофосе  $(NH_4)_2HPO_4$ . Натрий является составной частью чилийской селитры  $NaNO_3$ . Магний входит в состав доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , который применяют как известковое и магниальное удобрение. Поэтому естественно, что аналитические реакции  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$  широко используют в лабораториях для анализа минеральных удобрений. Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в природных водах служит признаком загрязненности. При контроле качества воды делают пробы на присутствие катиона  $NH_4^+$  и некоторых других ионов.

## 9.2. Реакции катиона натрия

**Гексагидроксостибиат(V) калия  $K[Sb(OH)_6]$ .** Этот реактив осаждает из растворов солей натрия белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата(V) натрия:



К 2—3 каплям раствора соли натрия необходимо прибавить равный объем реактива, охладить под краном с холодной водой и потереть стеклянной палочкой внутреннюю поверхность стенок пробирки; при этом появляется белый мелкокристаллический осадок. Для безошибочного обнаружения иона  $Na^+$  необходимо соблюдать следующие условия. Реакцию можно выполнять только в нейтральной среде раствора (pH 7), так как в кислой среде гексагидроксостибиат(V) калия превращается в ортосурьмяную кислоту  $H_3SbO_4$ :



которая разлагается с выделением аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $HSbO_3$ :



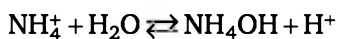
Поэтому, наблюдая выпадение аморфного осадка в кислой среде, нельзя делать вывод о присутствии ионов  $Na^+$ . В сильнощелочной среде осадок  $Na[Sb(OH)_6]$  растворяется с образованием средней соли  $Na_3SbO_4$ :



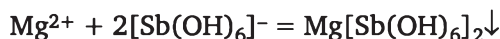
По этим причинам кислый анализируемый раствор предварительно нейтрализуют КОН (можно и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), а щелочной — слабой кислотой (обычно — уксусной). Поскольку растворимость  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  при нагревании сильно возрастает, то осаждение выполняют на холоде (15—20 °C).

Потирание стеклянной палочкой необходимо, чтобы предотвратить образование пересыщенного раствора  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  и ускорить выпадение осадка. Прежде чем делать вывод об отсутствии иона  $\text{Na}^+$ , нужно дать содержимому пробирки постоять 10—15 мин.

Обнаружению иона  $\text{Na}^+$  с помощью  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  мешают ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Соли аммония, образованные сильными кислотами, создают в растворе кислую среду вследствие гидролиза:

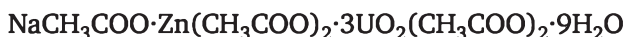


Кислоты же, как отмечалось выше, разлагают  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  с выделением осадка метасурьмяной кислоты. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  образуют с реактивом белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата(V) магния, который можно ошибочно принять за  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ :



Мешают обнаружению  $\text{Na}^+$  и катионы второй аналитической группы. Следовательно, катион  $\text{Na}^+$  можно обнаруживать действием  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  только после того, как из раствора удалены ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а также катионы второй группы. Эта реакция не отличается высокой чувствительностью (предельное разбавление  $3,3 \cdot 10^3$  мл/г) и позволяет обнаруживать ионы  $\text{Na}^+$  в достаточно концентрированных растворах. Слишком разбавленные растворы концентрируют выпариванием. Обнаруживаемый минимум — 800 мкг. Чувствительность повышается при выполнении реакции микрокристаллоскопически. *Микрокристаллоскопическая реакция:* на предметное стекло помещают каплю нейтрального исследуемого раствора, прибавляют каплю гексагидроксостибиата калия и осторожно выпаривают досуха. В присутствии натрия образуются кристаллы, имеющие форму линз или призм. Обнаруживаемый минимум — 0,3 мкг.

Ацетат цинк-уранила  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Из растворов солей натрия, подкисленных уксусной кислотой, этот реактив осаждает зеленовато-желтые тетраэдры ацетата натрий-цинк-уранила:



На предметное стекло нужно внести каплю раствора соли натрия и выпарить досуха. Затем поместить рядом каплю реактива и концом палочки соединить ее с сухим остатком. Через 2—3 мин выпавшие кристаллы рассматривают под микроскопом.

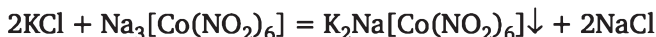
Реакция очень чувствительна (обнаруживаемый минимум — 0,01 мкг  $\text{Na}^+$ ). Другие катионы первой и второй аналитических групп не мешают обнаружению, если их количество не превышает концентрации  $\text{Na}^+$  в десятки раз.

**Проба на окрашивание пламени.** Все летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в интенсивно-желтый цвет. Для выполнения пробы лучше всего взять хлорид натрия как наиболее летучее соединение.

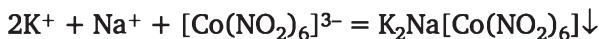
Стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволочкой вносят в пламя. Если проволочка достаточно чиста, пламя останется бесцветным. В противном случае ее надо очистить, опуская в хлороводородную кислоту и снова внося в пламя до тех пор, пока оно не перестанет окрашиваться. Очищенную проволочку погружают в раствор хлорида натрия или захватывают петлей немного сухой соли и вносят в бесцветное пламя. Пламя окрасится в характерный для натрия желтый цвет.

### 9.3. Реакции катиона калия

**Гексанитрокобальтат(III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .** Выделяет из растворов солей калия желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:



или



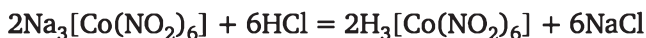
Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата(III) натрия, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов  $\text{Co}^{2+}$ , имеющих розовую окраску. Порозевевший раствор реактива непригоден к употреблению.

К 2—3 каплям раствора соли калия прибавляют 3 капли реактива и перемешивают. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный!) осадок.

Реакция достаточно чувствительна, предельное разбавление  $1,3 \cdot 10^4$  мл/г. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле. При выполнении реакции необходимо соблюдать следующие условия. Анализируемый раствор должен иметь pH не больше 7, так как в щелочной среде реактив легко разлагается с выделением темного бурого аморфного осадка гидроксида  $\text{Co}(\text{III})$ :



В сильноокислой среде образуется очень нестойкая кислота  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :

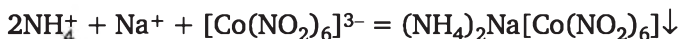


которая в момент образования разлагается с выделением оксидов азота:



Однако в уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушаются.

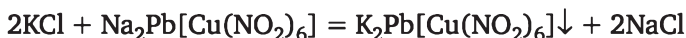
Присутствие солей аммония мешает выполнению реакции, так как ион  $\text{NH}_4^+$  тоже образует желтый кристаллический осадок:



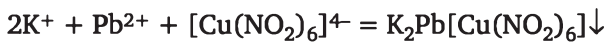
Ион  $\text{Mg}^{2+}$ , образующий с реактивом растворимое соединение, обнаружению калия не мешает.

Таким образом, катион  $\text{K}^+$  следует обнаруживать действием гексанитрокобальтата(III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  в нейтральном или уксуснокислом растворе, который может содержать  $\text{Mg}^{2+}$ , но не должен содержать солей аммония.

**Тройной нитрит  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ .** Образует с солями  $\text{K}^+$  черные или коричневые кубические кристаллы  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ :



или



На предметное стекло наносят каплю раствора соли калия и выпаривают досуха. Затем помещают рядом каплю реактива и смешивают палочкой с сухим остатком. Форму и цвет кристаллов рассматривают под микроскопом. Реакцию выполняют при pH 7.

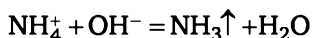
Предельное разбавление —  $7 \cdot 10^3$  мл/г, обнаруживаемый минимум — 0,15 мкг калия.

Ионы  $\text{NH}_4^+$  мешают обнаружению  $\text{K}^+$ , так как тоже образуют с тройным нитритом черные кристаллы. Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  выполнению реакции не мешают.

**Проба на окрашивание пламени.** Летучие соли калия (например,  $\text{KCl}$ ) окрашивают бесцветное пламя в характерный фиолетовый цвет.

## 9.4. Реакции катиона аммония

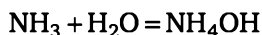
**Щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.).** Выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



К 2—3 каплям раствора соли аммония прибавляют 3—4 капли щелочи и ставят на водяную баню. Выделение аммиака  $\text{NH}_3$  можно

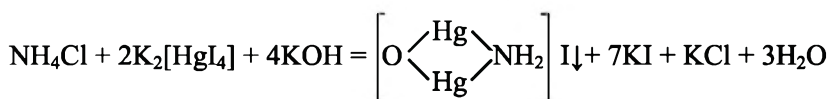


обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой. Полоску влажной красной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги держат в парах над пробиркой, но не касаясь внутренней поверхности ее стенок. При этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:



Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую — в розовый. Чувствительность реакции: обнаруживаемый минимум — 5 мкг, предельное разбавление —  $1 \cdot 10^6$  мл/г.

**Реактив Несслера.** Смесь  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  и  $\text{KOH}$ , называемая реактивом Несслера, выделяет из растворов солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



На предметное стекло наносят одну каплю разбавленного раствора соли аммония и 2—3 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно действуют избытком реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака  $\text{NH}_3$  или иона  $\text{NH}_4^+$  красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

Чувствительность реакции: обнаруживаемый минимум — 0,25 мкг, предельное разбавление —  $2 \cdot 10^7$  мл/г. Реакция чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей  $\text{NH}_4^+$ , поэтому ее используют для обнаружения следов иона  $\text{NH}_4^+$ , для проверки полноты удаления аммонийных солей, мешающих обнаружению других ионов.

**Термическое разложение солей аммония.** Ранее было отмечено, что ион  $\text{NH}_4^+$  мешает обнаружению  $\text{K}^+$ , так как дает осадки с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ . Помимо того, соли аммония, гидролизуясь, образуют минеральные кислоты, разлагающие  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  с выделением осадка метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ . Следовательно, ионы  $\text{NH}_4^+$  мешают и обнаружению ионов  $\text{Na}^+$  действием гексагидроксостибиата калия.

Если в анализируемом растворе обнаружен ион  $\text{NH}_4^+$ , то его нужно удалить, прежде чем приступать к обнаружению катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Для этого используют свойство аммиачных солей легко разлагаться и улетучиваться при высоких температурах, образуя те или иные газообразные продукты:



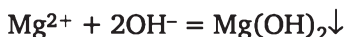




Раствор, содержащий по 1—2 капли солей всех катионов первой аналитической группы, помещают в тигель, осторожно выпаривают досуха, затем прокаливают сухой остаток до тех пор, пока не прекратится выделение белого дыма. Последний появляется потому, что газообразные аммиак и хлороводород, выходя из области высокой температуры, снова соединяются и образуют мельчайшие кристаллы хлорида аммония. Соли аммония, образованные нелетучими кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), белого дыма при прокаливании не дают. Когда тигель остынет, растворяют часть сухого остатка в 2—3 каплях дистиллированной воды и выполняют пробу на полноту удаления иона  $\text{NH}_4^+$  с реактивом Несслера. Если появляется красно-бурый осадок, то полное удаление иона не достигнуто, прокаливание продолжают.

## 9.5. Реакции катиона магния

**Щелочи ( $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ ).** Выделяют из растворов солей магния белый аморфный осадок гидроксида:

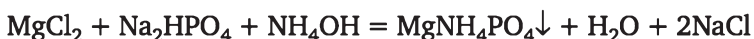


В ходе анализа эту реакцию используют для отделения  $\text{Mg}^{2+}$  от других катионов первой группы, у которых гидроксиды хорошо растворимы в воде.

$\text{NH}_4\text{OH}$  осаждает ионы  $\text{Mg}^{2+}$  не полностью. В присутствии же солей аммония диссоциация  $\text{NH}_4\text{OH}$  настолько подавляется, что осадок гидроксида магния вовсе не выпадает (из-за недостатка ионов  $\text{OH}^-$  в растворе).

К 2—3 каплям раствора соли магния прибавляют столько же раствора  $\text{KOH}$ , появляется аморфный осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В другой пробирке к 2 каплям раствора соли магния приливают сначала 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония, а затем 2 капли раствора аммиака — в этих условиях осадок не выпадает. Очевидно, гидроксид магния растворяется не только в кислотах, но также и в солях аммония. Чувствительность реакции: обнаруживаемый минимум — 40 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^4$  мл/г.

**Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .** В присутствии гидроксида и хлорида аммония гидрофосфат натрия образует с солями  $\text{Mg}^{2+}$  белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Хлорид аммония прибавляют, чтобы от действия  $\text{NH}_4\text{OH}$  не выпал осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Фосфат магния-аммония растворим в минеральных

кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию выполняют в слабощелочном растворе.

К 2—3 каплям раствора соли  $Mg^{2+}$  приливают 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли реактива  $Na_2HPO_4$ . Затем добавляют 2 н. раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу; появление его можно ускорить взбалтыванием или потиранием палочкой о стенки пробирки. Иногда дают раствору постоять 15—20 мин. Чувствительность реакции: обнаруживаемый минимум — 3 мкг, предельное разбавление —  $1 \cdot 10^4$  мл/г.

Реакция с гидрофосфатом натрия достаточно чувствительна и чаще всего используется для обнаружения  $Mg^{2+}$  в ходе систематического анализа. Катионы других аналитических групп (кроме первой) мешают обнаружению  $Mg^{2+}$ , так как тоже дают с гидрофосфатом натрия нерастворимые фосфаты. Поэтому эти катионы нужно предварительно удалить.

**Магнезон I (п-нитробензолазорезорцин).** Имеет в щелочной среде красно-фиолетовую окраску, адсорбируется осаждающимся гидроксидом магния и окрашивает его в синий цвет.

К 2—3 каплям нейтрального или слабокислого раствора соли магния (лучше на фарфоровой пластинке) прибавляют 1—2 капли щелочного раствора магнезона. Наблюдается переход красно-фиолетовой окраски реактива в синюю или выпадение синего осадка (если появится желтая окраска, то нейтрализуют избыточную кислоту 1—2 каплями раствора  $NaOH$ ).

Соли аммония мешают обнаружению катионов магния и должны быть удалены. Катионы второй группы (а также алюминия и марганца) обнаружению магния не мешают. Открываемый минимум — 0,5 мкг магния; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

## 9.6. Анализ смеси катионов первой аналитической группы

Изучение реакций показало, что присутствие в растворе ионов аммония мешает обнаружению калия и натрия, но ионы  $NH_4^+$  могут быть удалены из раствора выпариванием и прокаливанием. Обнаружению катиона натрия мешает также магний, но его легко осадить в виде гидроксида (действуя  $KOH$ ). Катион  $K^+$  можно беспрепятственно обнаруживать в присутствии натрия и магния. Обнаружению ионов  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$  другие катионы первой группы не мешают.

Ход анализа смеси катионов первой группы построен с учетом этих особенностей ионов.

**1. Обнаружение иона аммония.** Катион  $NH_4^+$  обнаруживают простым методом, поскольку другие ионы этому не мешают.

К 2—3 каплям анализируемого раствора приливают 3—4 капли 2 н. гидроксида натрия, ставят на водяную баню. При появлении паров вно-

сят и держат 1—2 мин над пробиркой влажную красную лакмусовую (или фенолфталеиновую) бумагу. В присутствии иона  $\text{NH}_4^+$  лакмусовая бумага синее, а фенолфталеиновая — розовеет.

**2. Обнаружение иона магния.** Его также обнаруживают дробным методом, другие катионы первой группы не мешают.

Переносят в пробирку 2—3 капли анализируемого раствора, прибавляют 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли гидрофосфата натрия. Затем добавляют по каплям 2 н. раствор аммиака (при перемешивании палочкой) до щелочной реакции на лакмус (или до запаха аммиака), протирают палочкой о стенки пробирки, дают постоять. Появление белого кристаллического осадка фосфата магния-аммония указывает на присутствие катиона  $\text{Mg}^{2+}$ . Если положительный эффект этой реакции был нечетким, обнаруживают катион магния в отдельных порциях раствора реакцией с магнезоном.

**3. Удаление иона аммония.** Этот ион необходимо удалять, так как он мешает обнаружению калия и натрия: 12—15 капель исходного раствора выпаривают в тигле и прокаливают до полного разложения солей аммония. Когда же выделение белого дыма прекратится, крупинку сухого остатка палочкой помещают на предметное стекло, добавляют каплю воды и каплю реактива Несслера. Если аммоний еще присутствует, продолжают прокалывать сухой остаток. Добившись полного удаления аммония, содержимое тигля растворяют в 6—8 каплях воды. Переносят раствор в коническую пробирку, центрифугируют. Центрифугат используют для обнаружения катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

**4. Обнаружение иона калия.** Обнаружению калия больше ничто не мешает.

В пробирку приливают 1—2 капли центрифугата и 2—3 капли раствора гексанитрокобальтата(III) натрия, дают постоять. Выделение желтого осадка  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  указывает на присутствие иона  $\text{K}^+$ .

**5. Удаление иона магния.** Если по п. 2 был обнаружен магний, его удаляют перед обнаружением катиона натрия. Для этого ко всему центрифугату, оставшемуся после обнаружения калия, добавляют 2 н. раствор гидроксида калия (но не  $\text{NaOH}$ !) до сильнощелочной реакции, нагревают на бане, центрифугируют и центрифугат отделяют от осадка гидроксида магния.

**6. Обнаружение иона натрия.** Центрифугат содержит избыток гидроксида калия и, возможно, еще не открытые катионы натрия, поэтому его нейтрализуют и обязательно концентрируют выпариванием. Иначе концентрация иона  $\text{Na}^+$  будет недостаточна для его обнаружения.

Весь центрифугат помещают в микротигель, прибавляют 2—3 капли 2н.  $\text{HCl}$  (до кислой реакции), выпаривают досуха, затем прокаливают до полного удаления хлороводородной кислоты и дают остыть. Сухой остаток растворяют в 2—3 каплях воды и при необходимости центрифугируют. Прозрачный центрифугат переносят в другую пробирку и обнаруживают натрий реакцией с  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .

При наличии ацетата цинк-уранила натрий обнаруживают, не удаляя магний.

**7. Проверочные реакции на катионы натрия и калия.** Правильность вывода о присутствии в растворе этих катионов можно проверить по окрашиванию пламени.

### Контрольные вопросы и задания

1. В водопроводной воде содержание катионов составляет: натрия — 250 мг/л, калия — 30 мг/л, магния — 20 мг/л, кальция — 80 мг/л. Составьте схему анализа данной воды для идентификации катионов первой группы. Сравнивая обнаруживаемый минимум аналитических реакций отдельных ионов, укажите реагенты, позволяющие определять эти катионы без предварительного концентрирования.

2. Ионный состав лечебно-столовой минеральной воды «Славянская»:

$\text{Ca}^{2+}$  — 300 мг/л;  $\text{HCO}_3^-$  — 1200 мг/л;

$\text{Mg}^{2+}$  — 40 мг/л;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 900 мг/л;

$\text{Na}^+$  — 700 мг/л;  $\text{Cl}^-$  — 300 мг/л;

$\text{K}^+$  — 100 мг/л.

Какова реакция среды этой минеральной воды? Составьте схему анализа воды для обнаружения катиона натрия.

3. В почвенной вытяжке присутствие иона аммония проверяют в день взятия образца для анализа. Какие аналитические реакции можно использовать для обнаружения катиона аммония, какова техника их выполнения?

4. Калий — один из основных элементов питания растений. Составьте схему анализа почвенной вытяжки для обнаружения в ней катиона калия, укажите реагенты и технику выполнения хода анализа.

5. В качестве удобрений часто используют хлорид калия, гидрофосфат аммония, нитрат калия. Какие аналитические реакции могут быть использованы для идентификации калийных и аммиачных удобрений?

6. Какие ошибки могут быть допущены в результате анализа при неполном удалении иона аммония?

## Глава 10

# ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

### 10.1. Общая характеристика катионов второй группы

Ко второй аналитической группе относятся ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Образующие их элементы расположены во II группе периодической системы Д. И. Менделеева, называются щелочноземельными и характеризуются химической активностью, растущей от кальция к барию.

Катионы второй аналитической группы бесцветны и в водных растворах не окрашивают. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  (в отличие от катионов первой группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , который является групповым реагентом. Из солей кальция, стронция и бария нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждают катионы второй группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их нерастворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а присутствие в смеси ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  усложняет анализ. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение, участвуют в формировании почвенного плодородия.

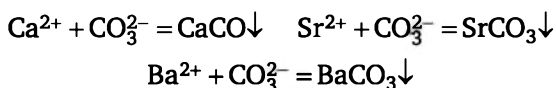
Почва обладает поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных мелкодисперсных частиц преобладает обменный  $\text{Ca}^{2+}$ , от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. Кислые (например, дерново-подзолистые) почвы содержат много обменного  $\text{H}^+$ , солонцы и солонцеватые почвы — обменного  $\text{Na}^+$ . Улучшение плодородия этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк  $\text{CaCO}_3$ , нейтрализующий кислоты, а в солонцеватые — гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Присутствие в почве небольших количеств этих солей безвредно для растений.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения: кальций входит в состав фосфоритной муки  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , апатитового концентрата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , суперфосфата  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4]$ , преципитата  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , цианамиды кальция  $\text{CaCN}_2$  и кальциевой селитры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Соединения кальция присутствуют в клетках всех

животных: 100 мл кровяной сыворотки содержат 9,2—11,3 мг  $\text{Ca}^{2+}$ . Фосфат и карбонат кальция входят в состав костей. Растворимые соли кальция находятся в природных водах, обуславливая жесткость воды. Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в сельском хозяйстве как яды. Ион  $\text{Ca}^{2+}$  обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а  $\text{Ba}^{2+}$  — для распознавания ядохимикатов.

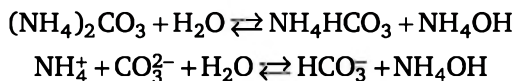
## 10.2. Действие группового реагента

**Групповой реагент — карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — образует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  карбонаты, практически нерастворимые в воде:**



Эти осадки получились бы и при действии на раствор других карбонатов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), однако пользоваться ими для отделения катионов второй группы недопустимо, так как при этом мы ввели бы ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , не зная, присутствовали ли они в исходном растворе. Применение же карбоната аммония не повлечет за собой этой ошибки, так как ион  $\text{NH}_4^+$  можно предварительно обнаружить дробным методом.

Групповой реагент  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  подвергается протолизу (гидролизу):

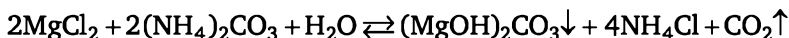


Это препятствует полному осаждению катионов второй группы, так как кислые соли  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  растворимы в воде. Для подавления протолиза карбоната аммония к раствору прибавляют раствор аммиака. При этом равновесие реакции протолиза смещается влево и ион  $\text{HCO}_3^-$  превращается в ион-осадитель  $\text{CO}_3^{2-}$ . Помимо того, карбонат аммония частично разлагается с образованием карбамината аммония, так же не осаждающего катионы второй группы:



Однако при нагревании раствора до 50—70 °C это равновесие смещается влево. Нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легко отделяемый центрифугированием.

При действии карбоната аммония помимо катионов второй группы частично осаждается ион  $\text{Mg}^{2+}$  в виде основной соли:





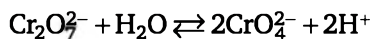
Во избежание этого к раствору добавляют хлорид аммония, в котором карбонат гидроксомагния растворяется. Прибавление хлорида аммония предотвращает также выпадение осадка гидроксида магния, растворимого в избытке солей аммония. Однако большой избыток хлорида аммония недопустим: эта соль, подвергаясь гидролизу, создает кислую среду раствора и повышает растворимость карбонатов кальция, бария, стронция.

Итак, катионы второй группы осаждают карбонатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании раствора до 50—70 °С.

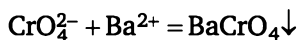
К 2—3 каплям растворов хлоридов кальция и бария прибавляют по одной капле раствора аммиака, хлорида аммония и карбоната аммония, нагревают на водяной бане. Полученные осадки  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  проверяют на растворимость в кислотах: разделив суспензию на две части, к одной из них добавляют 2—3 капли  $\text{HCl}$ , а к другой —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Карбонаты катионов второй группы растворяются и в избытке солей аммония, выделяющих при гидролизе хлороводородную кислоту: к 1—2 каплям раствора хлорида кальция прибавляют равный объем реактива  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , а затем избыток хлорида аммония (5—6 капель) до растворения осадка.

### 10.3. Реакции катиона бария

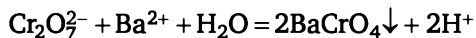
Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Выделяет из растворов солей бария желтый осадок хромата бария  $\text{BaCrO}_4$ , но не дихромата  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . В растворах ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  находятся в равновесии с ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



При этом концентрация  $\text{CrO}_4^{2-}$  оказывается достаточной, чтобы при введении  $\text{Ba}^{2+}$  произведение растворимости хромата бария было превышено раньше, чем будет достигнуто  $\text{PP}(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$ . Поэтому в осадок выпадает менее растворимая соль:

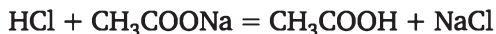


Суммарное уравнение имеет вид



Однако осаждение  $\text{Ba}^{2+}$  при этом не может быть полным: образующаяся одновременно кислота ( $\text{HCl}$ ) растворяет хромат бария и реакция идет в обратном направлении. Для полного осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  к раствору помимо дихромата калия прибавляют ацетат натрия. Благодаря этому сильная кислота заменяется слабой, в которой хромат бария нерастворим:

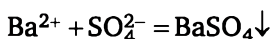




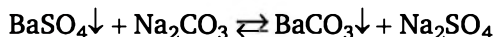
На практике берут некоторый избыток ацетата натрия, чтобы с уксусной кислотой он образовал ацетатную буферную смесь, поддерживающую pH 4,75, при котором происходит осаждение хромата бария. Эта реакция служит как для обнаружения, так и для отделения  $\text{Ba}^{2+}$  от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , не дающих осадков с дихроматом калия.

Для выполнения реакции к 2—3 каплям раствора соли бария прибавляют 1—2 капли раствора ацетата натрия и 2—3 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до появления желтого осадка. Обнаруживаемый минимум — 10 мкг, предельное разбавление —  $1,4 \cdot 10^4$  мл/г. Однако с помощью Н-катионитов чувствительность может быть увеличена в 8—10 раз (в динамических условиях).

**Серная кислота или растворимые сульфаты.** Образуют с катионом  $\text{Ba}^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок:



К 2—3 каплям раствора соли бария приливают столько же серной кислоты или раствора сульфата натрия. К полученному осадку сульфата бария прибавляют 2—3 капли  $\text{HCl}$ , чтобы убедиться в нерастворимости его в кислотах. Обнаруживаемый минимум — 0,4 мкг, предельное разбавление —  $1,25 \cdot 10^5$  мл/г. Присутствие осадка сульфата бария в исследуемом растворе усложняет анализ. Нерастворимый в кислотах осадок приходится сначала отделить от раствора, а затем перевести в растворимое состояние. Для этого его нагревают с насыщенным раствором карбоната натрия («мокрый» способ):



Из-за обратимости этой реакции жидкость многократно сливают с осадка и заменяют свежей порцией раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный карбонат бария растворяют в уксусной кислоте:

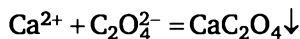


Перевести сульфат бария в карбонат можно и «сухим» способом, т. е. сплавлением его в тигле с избытком карбонатов ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и последующим растворением в уксусной кислоте.

**Проба на окрашивание пламени.** Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

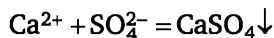
## 10.4. Реакции катиона кальция

**Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .** Осаждает из растворов солей белый мелкокристаллический оксалат кальция:



К 1—2 каплям раствора соли кальция прибавляют столько же оксалата аммония. Разделив суспензию на две части, проверяют осадок действием хлороводородной и уксусной кислот на растворимость в минеральных кислотах (в уксусной — нерастворим). Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция. Этой реакцией обнаруживают  $\text{Ca}^{2+}$ , но только после удаления  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , которые также дают осадки с оксалатом аммония. Обнаруживаемый минимум — 1 мкг кальция; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^4$  мл/г.

**Растворимые сульфаты.** Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждает  $\text{Ca}^{2+}$  только из достаточно концентрированных растворов его солей:



Осадок растворяется в сульфате аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с образованием комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ .

Большей чувствительностью характеризуется *микрорекристаллоскопическая реакция*. К капле раствора соли кальция на предметном стекле прибавляют каплю 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают до появления каймы по краю капли. Игольчатые кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , собранные в пучки, рассматривают под микроскопом. Обнаруживаемый минимум — 0,04 мкг  $\text{Ca}^{2+}$ . Кристаллы сульфатов бария и стронция имеют другую форму.

**Мурексид.** Органический краситель мурексид  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$  в щелочной среде образует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  растворимый комплекс красного цвета.

К 4—5 каплям раствора соли кальция приливают 1—2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия и вносят несколько крупинок сухого мурексида (точнее, смеси его с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100). Можно пользоваться и свежеприготовленным водным раствором мурексида, но он малоустойчив, быстро теряет свои свойства. С ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  мурексид дает фиолетовое окрашивание.

**Проба на окрашивание пламени.** Пламя горелки окрашивается летучими солями кальция в кирпично-красный цвет.

## 10.5. Анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп (без стронция)

**1. Предварительные испытания.** Анализ начинают с предварительных испытаний, проводимых в отдельных порциях раствора. Сначала проверяют присутствие иона  $\text{NH}_4^+$ , так как в дальнейшем в раствор вводят соли аммония. Затем необходима проба на обнаружение катионов второй группы: от ее результата зависит дальнейший ход анализа. Выполняемые операции, наблюдения и заключения оформляют в лабораторном журнале (табл. 10.1).

Таблица 10.1

**Анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп  
( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) (контрольная задача 1)**

Номер операции	Исследуемое вещество	Выполняемая операция и прибавляемые реактивы	Наблюдения	Заключение
1	Часть исследуемого раствора	Проба на ион $NH_4^+$ : NaOH при нагревании	Лакмусовая бумага посинела в парах	Присутствует ион $NH_4^+$
2	То же	Проба на присутствие катионов второй группы: $(NH_4)_2CO_3$ , $NH_4OH$ , $NH_4Cl$ при нагревании	Белый осадок	Присутствуют катионы второй группы
3	Весь исследуемый раствор	Осаждение катионов второй группы: $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии $NH_4OH$ , $NH_4Cl$ при нагревании	То же	Осаждены катионы второй группы
4	То же	Проба на полноту осаждения: $(NH_4)_2CO_3$	Муть не появилась	Катионы второй группы осаждены полностью

1.1. *Проба на присутствие катиона аммония.* В чистую пробирку переносят 2—3 капли исследуемого раствора, добавляют 2—3 капли 2н. NaOH, нагревают на водяной бане. Смочив красную лакмусовую бумагу дистиллированной водой, ее держат над пробиркой; если в растворе были соли аммония, то бумага посинеет.

1.2. *Проба на присутствие катионов второй группы.* К 2—3 каплям исходного раствора приливают 2 н. раствор аммиака до щелочной реакции, одну каплю раствора  $NH_4Cl$  и 2—3 капли  $(NH_4)_2CO_3$ . Выпадение белого осадка указывает на присутствие катионов второй группы. Если они отсутствуют, исследуют раствор как смесь катионов первой группы.

**2. Отделение катионов второй группы от первой.** Катионы  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  мешают обнаружению ионов первой группы, так как образуют осадки с гидрофосфатом натрия и другими реактивами. Поэтому их отделяют от катионов первой группы.

Ко всему исследуемому раствору прибавляют сначала 2 н. раствор аммиака до появления слабого запаха аммиака, затем 2—3 капли 2 н. раствора  $NH_4Cl$ , нагревают на водяной бане и приливают 8—10 капель группового реагента  $(NH_4)_2CO_3$ . Содержимое пробирки перемешивают, центрифугируют осадок и для проверки полноты осаждения вносят еще каплю раствора  $(NH_4)_2CO_3$ . Если появится муть над осадком, приливают еще 4—5 капель  $(NH_4)_2CO_3$ , центрифугируют и повторяют пробу на полноту осаждения.

Добившись полного осаждения карбонатов катионов второй группы, нагревают жидкость с осадком на водяной бане, центрифугируют, переносят центрифугат (№ 1) в другую пробирку.

**3. Работа с центрифугатом № 1.** Центрифугат № 1, содержащий катионы первой группы, исследуют, как описано ранее (см. параграф 9.6), но он содержит избыток карбоната и других солей аммония, поэтому обязательно удаление иона  $\text{NH}_4^+$ .

**3.1. Обнаружение иона магния.** Несколько капель (2—3) центрифугата № 1 переносят в другую пробирку, прибавляют 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли гидрофосфата натрия, затем по каплям 2 н. раствор аммиака (до появления запаха), протирают палочкой о стенки пробирки и дают постоять. Появление белого кристаллического осадка указывает на присутствие катиона  $\text{Mg}^{2+}$ .

**3.2. Удаление иона аммония.** Центрифугат № 1 переносят в тигель, выпаривают досуха и прокаливают до полного разложения солей аммония (прекращение выделения белого дыма). Операция удаления иона аммония занимает около 50 мин.

В это время переходят к работе с осадком карбонатов второй группы.

**4. Растворение осадка карбонатов.** Осадок промывают горячей водой: в пробирку с осадком прибавляют 3—4 капли дистиллированной воды, нагревают на водяной бане, центрифугируют, затем удаляют промывной раствор пипеткой, не взмучивая осадок. К осадку, содержащему карбонаты кальция или бария, прибавляют 8—10 капель 2 н. уксусной кислоты и нагревают. Раствор должен получиться прозрачным, но если реактивы содержали примеси иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , то образовавшиеся в виде мути сульфаты кальция и бария не растворяются в уксусной кислоте и должны быть отцентрифугированы и удалены. Центрифугат № 2 анализируют на присутствие катионов бария и кальция.

**5. Обнаружение и отделение катиона бария.** Поскольку барий мешает обнаружению кальция реакцией с оксалатом аммония, необходимо узнать, присутствует ли он в растворе. К 1—2 каплям уксуснокислого центрифугата прибавляют по капле растворы ацетата натрия и дихромата калия. В присутствии катионов бария выпадает желтый осадок хромата бария. Если барий присутствует, то его удаляют перед обнаружением катионов кальция. Ко всему объему центрифугата № 2 прибавляют 2—3 капли раствора ацетата натрия и приливают дихромат калия до оранжевой окраски раствора, т. е. до избытка дихромат-ионов, обеспечивающего полное осаждение катионов бария. Затем нагревают содержимое пробирки на водяной бане, центрифугируют и переносят центрифугат № 3 в другую пробирку. Центрифугат № 3 анализируют на присутствие катионов кальция.

**6. Обнаружение катиона кальция.** К центрифугату № 3 прибавляют 4—5 капель раствора оксалата аммония и нагревают на водяной бане. В присутствии катионов  $\text{Ca}^{2+}$  выпадает осадок оксалата кальция.

Белая окраска его, замаскированная избытком дихромата калия, обнаруживается после промывания водой.

**7. Проверка на полноту удаления аммония** (см. п. 3.2). После прекращения выделения белого дыма берут палочкой 2—3 крупинки сухого остатка, помещают их на предметное стекло, добавляют каплю воды и реактив Несслера. Если аммоний еще присутствует и появляется желтая окраска, то необходимо продолжить прокаливание сухого остатка (10—15 мин). Пробу на полноту удаления иона  $\text{NH}_4^+$  повторяют и, добившись полного улетучивания аммиака, растворяют содержимое тигля в 6—8 каплях воды. Перемешав палочкой раствор в тигле, его переносят в коническую пробирку для центрифугирования (возможно образование основных солей магния), центрифугируют и переносят центрифугат № 4 в другую пробирку.

**8. Обнаружение иона калия.** К 1—2 каплям центрифугата № 4 приливают 2—3 капли свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтата(III) натрия и дают постоять. Выделение желтого осадка  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  указывает на присутствие иона калия.

**9. Обнаружение иона натрия.** В центрифугате № 4 возможно присутствие катиона натрия, его обнаружению мешает катион магния.

**9.1. Удаление иона магния.** Если по п. 3.1 было установлено присутствие катиона магния в исследуемом растворе, то его удаляют действием гидроксида калия. Ко всему объему центрифугата № 4 приливают 3—4 капли 2 н. раствора КОН, нагревают на водяной бане, центрифугируют и переносят центрифугат № 5 в другую пробирку.

**9.2. Нейтрализация и концентрирование центрифугата № 5.** Весь центрифугат помещают в тигель, прибавляют 4—5 капель 2 н. HCl, выпаривают досуха, прокаливают сухой остаток до полного удаления HCl (~10 мин), дают тиглю остыть. Сухой остаток растворяют в 2—3 каплях воды, перемешивая палочкой. Раствор переносят в коническую пробирку и при наличии мути, центрифугируют (центрифугат № 6).

**9.3. Проба на присутствие катиона натрия.** Прозрачный центрифугат № 6 переносят в другую пробирку и проверяют присутствие катиона натрия действием свежеприготовленного гексагидроксостибиата калия (реактив должен быть прозрачным!). Реакция лучше протекает при охлаждении пробирки под краном с холодной водой, для ускорения образования осадка необходимо потереть палочкой о стенки пробирки. Выделение белого мелкокристаллического осадка указывает на присутствие иона натрия в исследуемом растворе.

Эта операция заключительная в ходе анализа смеси катионов первой и второй аналитических групп.

**Выводы.** 1. Проверив записи хода анализа (см. табл. 10.1), выпишите катионы, обнаруженные в исследуемом растворе.

2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых было установлено присутствие ионов в растворе. Укажите характеристики чувствительности этих реакций. Дайте названия продуктам реакций.

## Контрольные вопросы и задания

1. Предельно допустимая концентрация иона  $\text{NH}_4^+$  в питьевой воде 2,0 мг/л. Чувствительность какой аналитической реакции на аммоний достаточна для обнаружения его в воде? Ответ обоснуйте расчетом предельного разбавления и минимальной концентрации.

2. В почвенных образцах, взятых после опрыскивания растений солями бария для защиты от вредителей, необходимо проверить присутствие катионов бария. Составьте ход анализа почвенной вытяжки для обнаружения ионов бария, укажите необходимые реактивы, условия проведения анализа.

3. В уксуснокислой почвенной вытяжке (рН 4,5) необходимо проверить присутствие катионов калия, магния и кальция. Составьте ход анализа почвенной вытяжки для обнаружения этих катионов, указав необходимые реактивы и условия проведения анализа.

4. В водопроводной воде обычно присутствуют катионы натрия, калия, магния, кальция. Необходимо провести анализ на присутствие ионов натрия. Какие из указанных катионов мешают обнаружению иона натрия? Каков ход анализа воды на присутствие ионов натрия, какие реактивы необходимы для анализа и каковы условия его проведения?

5. Катионы аммония и бария относятся к вредным химическим веществам. Для них установлена предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде: ПДК ( $\text{NH}_4$ ) = 2,0 мг/л, ПДК ( $\text{Ba}^{2+}$ ) = 0,1 мг/л. Сравните значения ПДК с характеристиками чувствительности аналитических реакций для этих ионов. Предложите схему хода анализа воды для обнаружения аммония и бария, указав необходимые реактивы и условия проведения анализа.

6. Какие катионы первой и второй аналитических групп имеют специфические реакции? Составьте ход анализа смеси катионов и анионов первой и второй групп с учетом специфических реакций.

7. В ходе анализа раствора на присутствие катионов первой и второй групп были допущены ошибки — «переоткрыты» натрий и калий. Каковы причины допущенных ошибок?

8. При выполнении качественного анализа минеральной воды «Майкопская» на содержание катионов калия, натрия, магния и кальция было установлено присутствие ионов натрия и кальция. В сертификате качества этой воды указывается обязательное наличие ионов калия и магния. В чем причины ошибок аналитика?



## Глава 11

# ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДРОБНЫМ МЕТОДОМ

### 11.1. Общая характеристика катионов тяжелых металлов

Под термином «тяжелые металлы» подразумевают элементы, плотность которых больше  $5000 \text{ кг/м}^3$ ; они относятся в основном к элементам побочных подгрупп таблицы Д. И. Менделеева (хром, марганец, кобальт, никель, медь, свинец, кадмий, ртуть и др.). Такие катионы, как  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , участвуют в обмене углеводов в ферментативных, окислительно-восстановительных и других биохимических процессах, протекающих в растительных и животных организмах. Однако при повышенном содержании их в почве, воде, растениях начинает проявляться токсичное действие этих ионов, они становятся опасными для жизни растений и животных. К особо опасным загрязняющим элементам относятся кадмий, ртуть и свинец.

Различие между концентрацией тяжелых металлов, необходимой для развития живых организмов, и токсичной незначительно, поэтому требуется постоянный контроль за содержанием их в почве, воде, растениях.

Многие катионы тяжелых металлов по сульфидной аналитической классификации относятся к третьей и четвертой группам катионов.

Из катионов третьей группы обычно изучают  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , т. е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды в противоположность сульфидам катионов первой и второй групп практически нерастворимы в воде ( $\text{Al}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов четвертой и пятой групп.

Групповым реагентом является сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , осаждающий  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в виде сульфидов, а  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  — в виде гидроксидов. Сероводород непригоден для этой цели — он образует в растворе настолько мало ионов  $\text{S}^{2-}$ , что произведения растворимости сульфидов третьей группы (за исключением сульфида цинка  $\text{ZnS}$ ) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  или сульфид калия  $\text{K}_2\text{S}$  также нельзя, при этом мы ввели бы в раствор ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .



Критерием для разделения катионов третьей группы на подгруппы является отношение их к действию аммиака в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III), которые и выпадают в осадок. Другие катионы третьей группы остаются в растворе. Поэтому третью группу подразделяют следующим образом: первая подгруппа — катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , осаждаемые гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; вторая подгруппа — катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , не осаждаемые таким способом.

Соли катионов третьей группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, подвергаются протолизу практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы нерастворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы третьей группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5 содержат значительные количества  $Al^{3+}$  в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При протолизе солей, образованных  $Al^{3+}$  и сильными кислотами, повышается концентрация ионов  $H^+$  в почве. Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, железо участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т. е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве тоже вреден для растений. Марганец, цинк, никель, кобальт и хром — микроэлементы, также необходимые растениям (и животным), но в ничтожно малых количествах. Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов третьей группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

Строго говоря, систематический ход анализа необходим только при обнаружении катионов второй и первой аналитических групп (щелочных и щелочноземельных металлов). Важнейшие катионы третьей и четвертой групп, а именно: катионы алюминия, железа(III), железа(II), марганца(II), цинка, кобальта, никеля, меди, кадмия, серебра, свинца, ртути, могут быть обнаружены дробным методом. Для этого используют специфические реакции.

## 11.2. Аналитические реакции отдельных катионов

### Катион алюминия

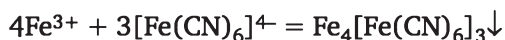
**Капельная реакция с ализарином.** На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли  $Al^{3+}$  и 1—2 мин держат над открытой склянкой с концентрированным аммиаком. Получившееся водянистое пятно

гидроксида алюминия смачивают каплей спиртового раствора ализарина и снова обрабатывают аммиаком. Красноватая окраска алюминиевого лака, т. е. ализарата алюминия  $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}]$ , становится более отчетливой после подсушивания бумаги. Последнее необходимо также для удаления избытка аммиака, который сам дает с ализарином фиолетовое окрашивание. Обнаружение  $\text{Al}^{3+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  и других ионов, образующих лаки с ализарином, возможно лишь после осаждения их гексацианоферратом(II) калия.

Обнаруживаемый минимум — 0,65 мкг алюминия; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

### Катион железа(III)

**1. Гексацианоферрат(II) калия**  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  дает с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Первоначально реакция идет по уравнению



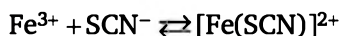
При действии большим избытком гексацианоферрата(II) калия получается растворимая форма берлинской лазури:



**Выполнение реакции:** на капельную пластинку или на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю исследуемого раствора, каплю 2 н. раствора  $\text{HCl}$  и каплю раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии железа (III) появляется синий осадок на пластинке или синее пятно на бумаге.

Обнаруживаемый минимум — 0,05 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^6$  мл/г.

**2. Тиоцианаты аммония**  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$  с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  образуют комплекс  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



При избытке реактива равновесие этой обратимой реакции смещается вправо, и окраска раствора усиливается. Наряду с этим, как показал А. К. Бабко, образуется ряд различно окрашенных комплексных ионов:



Реакцию выполняют либо в пробирке, либо капельным методом на фильтровальной бумаге. Выполнению этой чувствительной реакции мешают щавелевая, винная и фосфорная кислоты, а также фториды, образующие с  $\text{Fe}^{3+}$  более прочные комплексные ионы  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

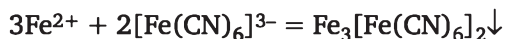
Обнаруживаемый минимум — 0,25 мкг; предельное разбавление —  $2 \cdot 10^5$  мл/г.

**Выполнение реакции:** на капельную пластинку или полоску фильтровальной бумаги наносят по 1 капле исследуемого раствора и разбавленного (1 : 1) раствора HCl, прибавляют 2—3 капли раствора тиоцианата аммония. В присутствии ионов железа(III) появляется кроваво-красное окрашивание раствора или красное пятно на бумаге.

Для обнаружения следов железа(III) используют смесь изоамилового спирта и эфира: в пробирку помещают 1 мл исследуемого раствора, 2—3 капли разбавленного (1 : 1) раствора HNO<sub>3</sub>, 1 мл тиоцианата калия (или аммония) и 1 мл смеси изоамилового спирта и эфира; тщательно встряхивают смесь и дают отстояться. В присутствии железа(III) верхний слой жидкости окрашивается в красный цвет.

### Катион железа(II)

**Гексацианоферрат(III) калия** K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] дает с ионом Fe<sup>2+</sup> темно-синий осадок так называемой турнбулевой сини.



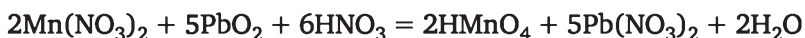
Осадок нерастворим в хлороводородной кислоте, но разлагается едкими щелочами с образованием гидроксида. Поэтому реакцию ведут в слабокислой среде.

К 2—3 каплям раствора соли железа(II) приливают 1—2 капли раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Реакция чаще других используется для обнаружения катиона Fe<sup>2+</sup>. Обнаруживаемый минимум — 0,1 мкг железа; предельное разбавление — 5 · 10<sup>7</sup> мл/г.

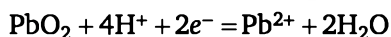
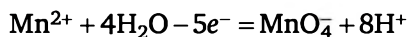
### Катион марганца(II)

Марганец в соединениях бывает двух-, трех-, четырех-, шести- и семивалентным. Наиболее устойчивыми являются соединения двух- и семивалентного марганца. Ион Mn<sup>2+</sup> имеет бледно-розовую окраску, перманганат-ион (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) — малиново-фиолетовую. В аналитической химии широко используется реакция окисления Mn<sup>2+</sup> в перманганат-ион.

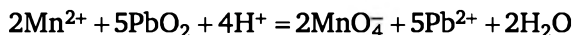
Окисление Mn<sup>2+</sup> оксидом свинца(IV) происходит в присутствии азотной кислоты при нагревании:



уравнения ионно-электронного баланса:



в ионно-молекулярном виде:



Выполнению реакции мешают избыток соли марганца(II), другие восстановители ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), способные восстанавливать анион  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn(IV)}$  в виде осадка  $\text{MnO(OH)}_2$  бурого цвета.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят немного  $\text{PbO}_2$ , прибавляют 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 3—5 капель 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  для связывания галогенид-ионов. Смесь перемешивают, нагревают до кипения и кипятят 2 мин. Затем прибавляют 1—2 капли исследуемого раствора и снова нагревают до кипения. После охлаждения смеси прибавляют 4—5 капель дистиллированной воды и центрифугируют. В присутствии марганца жидкость над осадком окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

Обнаруживаемый минимум — 0,1 мкг марганца; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^5$  мл/г.

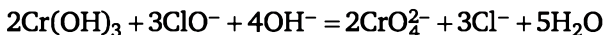
### Катион хрома(III)

**Действие окислителей.** Соли хрома(III) легко окисляются в соли хромовой (в щелочной среде) и дихромовой (в кислой среде) кислот.

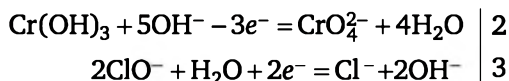
1. **Окисление хлорной или бромной водой** происходит в две стадии: сначала диспропорционирование хлора или брома в щелочной среде:



затем окисление  $\text{Cr(OH)}_3$  в щелочной среде ионами  $\text{ClO}^-$  (или  $\text{BrO}^-$ ):

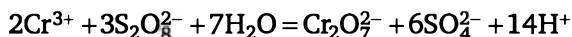


Уравнения ионно-электронного баланса:

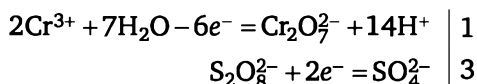


**Выполнение реакции:** в фарфоровую чашку помещают 2—3 капли исследуемого раствора, 3—5 капель насыщенной хлорной воды и добавляют по каплям 2 н. раствор  $\text{NaOH}$  до сильнощелочной реакции (проба на лакмус); кипятят для удаления хлора. Появление желтой окраски раствора указывает на присутствие ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Обнаруживаемый минимум — 0,25 мкг; предельное разбавление —  $2 \cdot 10^5$  мл/г.

2. **Окисление персульфатом аммония** в азотнокислом растворе в присутствии нитрата серебра:



Уравнения ионно-молекулярного баланса:



**Выполнение реакции:** в пробирку переносят 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ , 2—3 капли 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$ , 2—3 капли исследуемого раствора и 2—3 капли 50 %-ного раствора (можно добавить несколько кристаллов)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; смесь кипятят 2—3 мин. Появление оранжево-желтой окраски указывает на присутствие дихроматионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Обнаруживаемый минимум — 0,8 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^4$  мл/г.

#### Катион цинка

**Дитизон** (дифенилтиокарбазон)  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$  применяют для дробного обнаружения иона цинка в присутствии других катионов третьей группы. Обычно используют 0,01 %-ный раствор дитизона в хлороформе (или тетрахлориде углерода). С катионом цинка дитизон образует внутрикомплексную соль, окрашивающую в щелочной среде как слой органического растворителя, так и водный слой в малиново-красный цвет (в отличие от других катионов).

**Выполнение реакции:** к 3 каплям исследуемого раствора в микро-титле добавляют крупинку твердого пероксида натрия и дают реакции закончиться. Затем каплю этого раствора наносят капилляром на фильтровальную бумагу так, чтобы появилась влажная зона шириной в 3—4 мм. Полученное влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Появление малиново-красного кольца указывает на присутствие катиона цинка. Обнаруживаемый минимум — 0,5 мкг цинка; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^4$  мл/г.

#### Катион кобальта(II)

**Реакция М. А. Ильинского.** Для обнаружения катиона кобальта  $\text{Co(II)}$  используют качественную реакцию М. А. Ильинского: реактив  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ , взаимодействуя с ионом  $\text{Co}^{2+}$ , дает пурпурно-красный осадок  $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ , окисляя  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$ . Осадок нерастворим в минеральных кислотах. При выполнении реакции в кислой среде мешающих ионов нет.

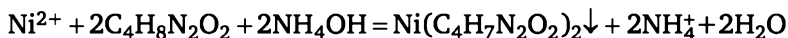
**Выполнение реакции:** к 2—3 каплям анализируемого раствора в пробирке добавляют 1—2 капли 50 %-ного раствора уксусной кислоты, 5 капель свежеприготовленного 0,04 %-ного уксуснокислого раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нагревают на водяной бане. Для ускорения образования осадка следует потереть палочкой о стенки пробирки.

Обнаруживаемый минимум — 0,15 мкг кобальта; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

#### Катион никеля(II)

**Диметилглиоксим** (диацетилдиоксим, реактив Чугаева)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  образует с катионами  $\text{Ni}^{2+}$  кристаллический ало-красный осадок внутрикомплексной соли.

К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 3—5 капель  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 2—3 капли 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима:



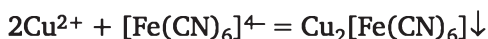
Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ион  $\text{Ni}^{2+}$ . Проведению ее мешает ион  $\text{Fe}^{2+}$ , дающий с реактивом Чугаева соединение красного цвета. Однако  $\text{Fe}^{2+}$  можно связать в малорастворимое соединение действием гидрофосфата натрия. В присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  реакцию ведут капельным методом.

**Выполнение реакции:** на кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю раствора гидрофосфата натрия, затем каплю испытуемого раствора и снова каплю  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . При этом малорастворимые фосфаты железа остаются в центре пятна, а более растворимый фосфат никеля перемещается к его периферии. Полученное пятно обводят по краю капилляром с раствором диметилглиокси-ма и обрабатывают бумагу парами аммиака: появляется розовое кольцо или (при большом количестве  $\text{Ni}^{2+}$ ) розовое окрашивание всего пятна.

Обнаруживаемый минимум — 0,1 мкг никеля; предельное разбавление —  $3 \cdot 10^5$  мл/г.

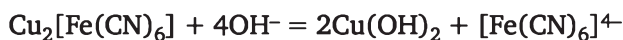
### Катион меди(II)

**Гексацианоферрат(II) калия**  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  красно-бурый осадок  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



При небольшой концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  осадок не выпадает, но раствор окрашивается в красно-бурый цвет.

Для проведения реакции к 4—5 каплям анализируемого раствора прибавляют 3—4 капли реактива. Осадок гексацианоферрата(II) меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами:

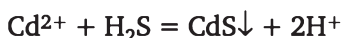


Аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$  растворяет гексацианоферрат(II) меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с образованием аммиаката меди (сине-фиолетовая окраска).

Обнаруживаемый минимум — 10 мкг меди; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^7$  мл/г.

### Катион кадмия

**Сероводород**  $\text{H}_2\text{S}$  (или сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ ) из щелочных, нейтральных и умеренно кислых растворов ( $\text{pH} > 5$ ) осаждает ион  $\text{Cd}^{2+}$  в виде желтого сульфида кадмия, который нерастворим в щелочах и сульфиде натрия:



**Выполнение реакции:** к 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 1—2 капли 2 н.  $\text{HCl}$  и 0,5 см<sup>3</sup> сероводородной воды (или пропу-



скают сероводород). Наблюдается выделение желтого осадка сульфида кадмия  $\text{CdS}$ . Это одна из самых характерных реакций катиона  $\text{Cd}^{2+}$ . Выполнению ее мешает избыток кислоты в растворе.

На различном отношении сульфидов кадмия и меди к кислотам основано разделение ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в ходе анализа. Сульфид меди  $\text{CuS}$ , отличающийся малой величиной произведения растворимости ( $\text{IP} = 8,5 \cdot 10^{-45}$ ), осаждается сероводородом из сильнокислых растворов, а сульфид кадмия — нет.

Обнаруживаемый минимум — 5 мкг кадмия; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

### Катион свинца(II)

1. Родизонат натрия  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$  образует с катионами  $\text{Pb}^{2+}$  нерастворимый осадок родизоната свинца: фиолетовый в нейтральной среде, красный в слабокислой.

Мешающие катионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

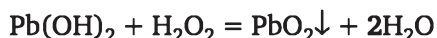
**Выполнение реакции:** каплю исследуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и смачивают образовавшееся пятно свежеприготовленным 0,2 %-ным водным раствором родизоната натрия. Появление фиолетового пятна (или синего при малой концентрации) указывает на присутствие свинца. Для увеличения чувствительности реакции окрашенное пятно смачивают буферным раствором, pH которого равен 2,8 (тарtratный); пятно становится ярко-красным.

Обнаруживаемый минимум — 0,1 мкг свинца; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^5$  мл/г.

**Отделение от мешающих ионов.** В исследуемый раствор добавляют 2 н. раствор серной кислоты для осаждения  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ; центрифугируют. В центрифугате возможны ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; его переносят в другую пробирку. К осадку сульфатов приливают ацетат аммония для перевода  $\text{PbSO}_4$  в раствор в виде комплексной соли (при этом сульфаты бария и стронция остаются в осадке); центрифугируют. Центрифугат анализируют на присутствие катионов  $\text{Pb(II)}$  реакцией с родизонатом натрия (как описано выше).

2. Бензидин (диаминодифенил)  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$  окисляется соединениями свинца(IV) с образованием окрашенных в синий цвет соединений. Реакцию удобно выполнять капельным методом.

Смачивают фильтровальную бумагу аммиачным раствором 3 %-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и наносят на увлажненное место каплю исследуемого на катион  $\text{Pb}^{2+}$  раствора. Бумагу держат в парах над кипящей водяной баней. Образовавшийся в результате взаимодействия соли свинца(II) с  $\text{NH}_4\text{OH}$  гидроксид свинца (II) окисляется перекисью водорода в диоксид свинца (бурый осадок):



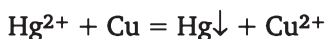
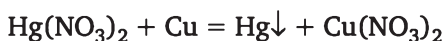
Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  при этом разрушается. Влажное пятно на бумаге обрабатывают каплей раствора ацетата бензидина.  $\text{PbO}_2$  окисляет бензи-



дин, и пятно синее. Обнаруживаемый минимум — 1,5 мкг свинца(II); предельное разбавление —  $3,3 \cdot 10^4$  мл/г.

### Катион ртути(II)

**1. Алюминий, медь, цинк и железо** вытесняют ртуть из растворов ее солей, так как потенциал системы  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$ , равный +0,85 В, больше потенциала перечисленных металлов. Для обнаружения иона ртути часто применяют реакцию выделения ртути при помощи металлической меди:



**Выполнение реакции:** 0,5 мл исследуемого раствора наносят на блестящую медную пластинку и оставляют на несколько минут. Пластинку высушивают и протирают образовавшееся на ней пятно фильтровальной бумагой. В присутствии ртути поверхность меди становится серебристо-белой вследствие выделения ртути (образуется амальгама меди).

Обнаруживаемый минимум — 5 мкг; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^3$  мл/г.

**2. Дитизон (дифенилтиокарбазон)  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$**  в кислой среде с катионами ртути образует оранжевый осадок, растворимый в  $\text{CCl}_4$ .

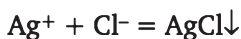
Мешающие ионы:  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ . Для устранения мешающего влияния сурьмы и висмута добавляют винную кислоту, медь восстанавливают до одновалентной муравьиной кислотой, олово(II) окисляют до олова(IV) 0,5 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ .

**Выполнение реакции:** к капле исследуемого раствора прибавляют каплю 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ , каплю 0,01 %-ного раствора дитизона и встряхивают. В присутствии ртути зеленая окраска дитизона изменяется в оранжевую.

Обнаруживаемый минимум — 0,25 мкг; предельное разбавление —  $2 \cdot 10^5$  мл/г.

### Катион серебра

**Хлороводородная кислота и растворимые хлориды** образуют с катионом  $\text{Ag}^+$  белый творожистый осадок хлорида серебра:



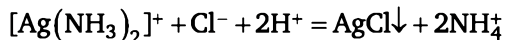
Под влиянием света хлорид серебра разлагается с выделением серебра, осадок окрашивается в фиолетовой цвет (или темно-серый).

Хлорид серебра нерастворим в кислотах, но легко растворяется в растворах аммиака, карбоната аммония, цианидов натрия или тиосульфатов с образованием комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

Растворение в аммиаке:



При добавлении азотной кислоты к полученному аммиачному раствору комплекс разрушается и выпадает осадок  $\text{AgCl}$ :



**Выполнение реакции:** к 1—2 каплям нитрата серебра прибавляют 1—2 капли 2 н. раствора  $\text{HCl}$ , центрифугируют. Центрифугат отбрасывают и проверяют растворимость осадка в растворе аммиака, добавив 5—7 капель 10 %-ного раствора аммиака, встряхивают. К полученному раствору можно добавить 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ , при этом раствор мутнеет из-за выпадения осадка  $\text{AgCl}$ .

Обнаруживаемый минимум — 1 мкг; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^5$  мл/г.

### Контрольные вопросы и задания

1—12. Исходя из значений предельно допустимой концентрации (ПДК) катионов в природных водах и чувствительности аналитических реакций, определите возможность обнаружения ионов в воде указанными реактивами.

Ответ подтвердите расчетом минимальной концентрации. Укажите условия проведения анализа воды на присутствие указанных ионов.

№ п/п	Катион	ПДК, мг/л	Реактив
1	$\text{Al}^{3+}$	0,5	Ализарин
2	$\text{Fe}^{3+}$	0,3	Тиоционат калия
3	$\text{Fe}^{2+}$	0,4	Гексацианоферрат(III) калия
4	$\text{Mn}^{2+}$	0,1	$\text{PbO}_2$
5	$\text{Zn}^{2+}$	5,0	Дитизон
6	$\text{CO}^{2+}$	1,0	$\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол
7	$\text{Ni}^{2+}$	0,1	Диметилглиоксим
8	$\text{Cu}^{2+}$	1,0	Гексацианоферрат(II) калия
9	$\text{Cd}^{2+}$	0,001	$\text{Na}_2\text{S}$
10	$\text{Pb}^{2+}$	0,03	Родизонат натрия
11	$\text{Hg}^{2+}$	0,0005	Дитизон
12	$\text{Ag}^+$	0,05	$\text{HCl}$

## Глава 12

# РЕАКЦИИ НА ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ

### 12.1. Классификация анионов. Особенности обнаружения анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. В настоящем учебнике принято деление анионов на три аналитические группы по растворимости солей бария и серебра. Как очевидно из табл. 12.1, групповыми реагентами при такой классификации служат хлорид бария и нитрат серебра.

Таблица 12.1

Классификация анионов

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Характеристика группы	Групповой реагент
1-я	Карбонат $\text{CO}_3^{2-}$ , борат $\text{BO}_2^-$ , сульфат $\text{SO}_4^{2-}$ , сульфит $\text{SO}_3^{2-}$ , тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , ортофосфат $\text{PO}_4^{3-}$ , арсенит $\text{AsO}_3^{3-}$ , хромат $\text{CrO}_4^{2-}$ , силикат $\text{SiO}_3^{2-}$ , фторид $\text{F}^-$ , кремнефторид $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , тартрат $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	Соли бария малорастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением $\text{BaSO}_4$ )	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной (или слабощелочной) среде
2-я	Хлорид $\text{Cl}^-$ , бромид $\text{Br}^-$ , иодид $\text{I}^-$ , сульфид $\text{S}^{2-}$ , цианид $\text{CN}^-$ , тиоцианат $\text{SCN}^-$ , гексацианоферрат(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , гексацианоферрат(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Соли серебра малорастворимы в воде и в $\text{HNO}_3$	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$
3-я	Нитрат-ион $\text{NO}_3^-$ , нитрит-ион $\text{NO}_2^-$ , ацетат $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , хлорат $\text{ClO}_3^-$	Соли бария и серебра растворяются в воде	Группового реагента нет

Обнаружение большинства анионов основано на применении тех же реакций, которые использовались для обнаружения катионов. Так, если катион  $\text{Ba}^{2+}$  можно обнаруживать с помощью иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , то анион  $\text{SO}_4^{2-}$  обнаруживают действием раствора солей катиона  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{BaCl}_2$ ).

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях испытуемого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей.

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не проводить реакций на относящиеся к ней анионы.

## 12.2. Первая аналитическая группа анионов

К первой аналитической группе анионов относят сульфат-ион, карбонат-ион, силикат-ион, борат-ионы, сульфат-ион, тиосульфат-ион и др. С катионом  $Ba^{2+}$  они образуют соли, малорастворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповой реагент — хлорид бария  $BaCl_2$  — осаждает анионы первой группы только в нейтральной или слабощелочной среде (сульфат-ион осаждается и в кислой среде).

Соли серебра анионов первой группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые даже в воде. Обнаружение анионов первой группы имеет большое практическое значение в агрохимическом анализе, соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например  $K_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$ , входят в состав минеральных удобрений, гипс вносят в почву для снижения ее засоленности, а купоросы  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  используют как сельскохозяйственные яды.

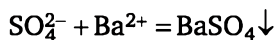
Содержание ионов  $SO_4^{2-}$  приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать не более 500 мг сульфатов в 1 л.

Из карбонатов в почвах преобладают  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ , карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в почве зависит ее обменная погложительная способность;  $CaCO_3$  и доломит  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  применяют для нейтрализации (известкования) сильнокислых почв. Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, доступном для растений состоянии. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат  $Ca_3(PO_4)_2$ , преципитат —  $CaHPO_4$ , суперфосфат —  $Ca(H_2PO_4)_2$ . На основе ортофосфорной кислоты синтезируют

ряд органических ядохимикатов (тиофос, октаметил, Н ИУИФ-1 и др.). У животных наибольшее количество фосфатов содержится в костях. Бор является важнейшим микроэлементом удобрений. При недостатке его, наблюдаемом обычно в подзолистых и болотных почвах, двудольные растения плохо растут, не образуют цветов или семян, легко поражаются болезнями. Микроудобрения, содержащие соединения бора, широко применяют в сельскохозяйственной практике.

### Реакции сульфат-иона

1. Хлорид бария образует с ионом  $\text{SO}_4^{2-}$  белый кристаллический осадок:



Осадок не растворяется в кислотах. Обнаруживаемый минимум — 0,4 мкг сульфат-иона; предельное разбавление —  $1,25 \cdot 10^5$  мл/г.

2. Родизонат натрия  $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$  с ионами бария дает красное окрашивание, которое обесцвечивается сульфат-ионом.

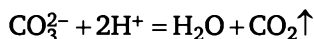
**Выполнение реакции:** на фильтровальную бумагу наносят последовательно каплю 2 н. раствора хлорида бария и каплю 0,2 %-ного водного раствора родизоната натрия (или родизоновой кислоты). Образовавшееся красное пятно родизоната бария смачивают каплей исследуемого раствора. В присутствии иона  $\text{SO}_4^{2-}$  красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция селективна для сульфат-иона.

Обнаруживаемый минимум — 5 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ , предельное разбавление —  $1 \cdot 10^4$  мл/г.

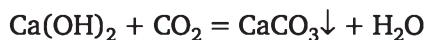
### Реакции карбонат-иона

1. Хлорид бария дает с карбонат-ионом белый аморфный осадок карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ , который при стоянии и быстрее при нагревании приобретает кристаллическую форму.  $\text{BaCO}_3$  растворим в азотной, хлороводородной и уксусной кислотах.

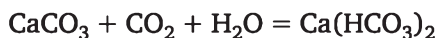
2. Кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагают карбонаты с выделением оксида углерода(IV):



вызывающего помутнение раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Однако муть может быстро исчезнуть вследствие образования растворимой в воде кислой соли:

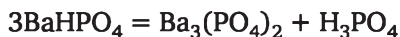


Иногда вместо  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  применяют раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

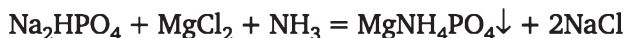
**Выполнение реакции:** в коническую пробирку вносят 5—7 капель исследуемого раствора и подсоединяют к ней газоотводную трубку с пробкой (пробирка № 1). В другую пробирку (пробирка № 2) вносят 5—7 капель известковой (или баритовой) воды и погружают в нее газоотводную трубку. Затем в пробирку с исследуемым раствором (пробирка № 1) добавляют 2—3 капли 2 н. раствора HCl и быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой, наблюдают за выделением пузырьков газа в первой пробирке и помутнением раствора известковой воды во второй.

### Реакции фосфат-иона

1. Хлорид бария образует с фосфат-ионом белый осадок гидрофосфата бария  $\text{BaHPO}_4$ , растворимый в азотной, хлороводородной и уксусной кислотах. При нагревании гидрофосфат бария переходит в ортофосфат бария:



2. Магнезиальная смесь ( $\text{MgCl}_2$ ;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) выделяет из раствора гидрофосфата натрия белый кристаллический осадок:



или

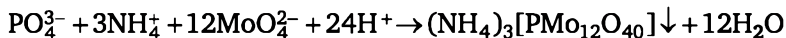


Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

**Выполнение реакции:** к 2—3 каплям раствора хлорида магния прибавляют столько же раствора аммиака; выпавший осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяют в хлориде аммония, прибавляя его по каплям. Полученную магнезиальную смесь нагревают на водяной бане и приливают раствор гидрофосфата натрия до появления осадка фосфата магния-аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Обнаруживаемый минимум — 30 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

3. Молибденовая жидкость  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3]$  — раствор молибдата аммония в азотной кислоте — образует с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  желтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$ :



Осадок растворяется в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в концентрированных растворах фосфатов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония.

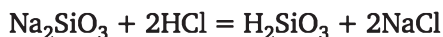
Чувствительность реакции повышается при добавлении в раствор кристаллического нитрата аммония. Реакция протекает при нагревании до 50 °С.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 5—6 капель молибденовой жидкости, нагревают на водяной бане до 50 °С, прибавляют несколько кристалликов нитрата аммония и 2 капли гидрофосфата натрия. Дают постоять в водяной бане 2—3 мин до появления желтого осадка. Рассматриваемая реакция является специфической для обнаружения ортофосфат-ионов при отсутствии арсенатов.

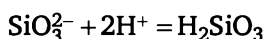
Обнаруживаемый минимум — 2,5 мкг; предельное разбавление —  $4 \cdot 10^5$  мл/г.

### Реакции силикат-иона

**1. Разбавленные кислоты** вытесняют из силикатов гель (студень) кремниевых кислот:

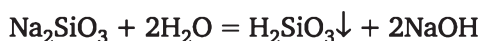


или



**Выполнение реакции:** к 5—6 каплям раствора силиката натрия прибавляют 3—4 капли хлороводородной кислоты. При действии избытком кислоты на разбавленный раствор силиката получается золь, т. е. коллоидный раствор кремниевых кислот, и осадок не выпадает. Полное выделение кремниевых кислот достигается многократным выпариванием раствора с концентрированной HCl, при этом они переходят в нерастворимое состояние и легко могут быть удалены.

**2. Соли аммония** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) выделяют из растворов силикатов студневидный осадок кремниевых кислот. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:



Прибавляемая соль аммония, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взаимодействует с одним из продуктов гидролиза — гидроксидом натрия:



Равновесие гидролиза сдвигается в сторону накопления кремниевой кислоты, что достаточно для образования осадка. Суммарное уравнение реакции:

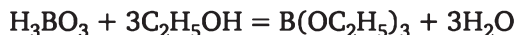


**Выполнение реакции:** к 6—8 каплям раствора силиката натрия прибавляют столько же капель раствора хлорида аммония и нагревают на водяной бане. Выделяется гель (студень) кремниевых кислот. Полное осаждение иона  $\text{SiO}_3^{2-}$  солями аммония невозможно.



### Реакции борат-иона ( $B_4O_7$ и $BO_2$ )

**1. Проба на окрашивание пламени.** Бесцветное пламя окрашивается летучими соединениями бора в зеленый цвет. Поскольку сами бораты нелетучи, их переводят в борно-этиловый эфир  $B(OC_2H_5)_3$  действием серной кислоты и этанола:



**Выполнение реакции:** в тигель переносят 5 капель раствора  $Na_2B_4O_7$  и выпаривают досуха, дают остыть, прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты и 6 капель этанола  $C_2H_5OH$  (или  $CH_3OH$ ). Полученную смесь поджигают и наблюдают окрашивание пламени спирта в зеленый цвет.

**2. Куркумовая бумага.** Свободная борная кислота образует с куркумовой бумагой (или с раствором куркумина) в кислой среде куркуминовый комплекс розового или темно-красного цвета (в зависимости от концентрации борной кислоты), который в щелочной или аммиачной среде изменяет окраску на зеленовато-черную или синевато-черную.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 4—6 капель раствора буры  $Na_2B_4O_7$  и 2—3 капли раствора хлороводородной кислоты. В этот раствор погружают куркумовую бумагу, выдерживают 1—2 мин и высушивают. Желтая окраска куркумовой бумаги изменяется на темно-красную (или коричневую). Бумагу смачивают раствором аммиака, цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Обнаруживаемый минимум — 0,5 мкг; предельное разбавление —  $7 \cdot 10^5$  мл/г.

## 12.3. Вторая аналитическая группа анионов

Вторая группа анионов объединяет хлорид-ион  $Cl^-$ , бромид-ион  $Br^-$ , иодид-ион  $I^-$ , сульфид-ион  $S^{2-}$  и некоторые другие анионы, серебряные соли которых нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

*Реагент на вторую группу анионов — нитрат серебра  $AgNO_3$  в присутствии разбавленной азотной кислоты.* Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.

Анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$  имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах. В 1 л питьевой воды его должно быть не более 350 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащие в верхнем слое более 2 % солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое главным образом солями  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$ .

Ионы хлора входят в состав таких удобрений, как хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , хлорид калия  $\text{KCl}$ , сильвинит  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , каинит  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Сулему  $\text{HgCl}_2$  и хлорид бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  применяют как сельскохозяйственные яды.

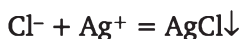
Поваренная соль необходима не только человеку, но и в животноводстве. Наконец, свободная хлороводородная кислота содержится в желудочном соке млекопитающих и играет важную роль в пищеварении. Бромиды обладают свойством успокаивать центральную нервную систему.

Соединения иода — постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают иод с кормами и питьевой водой. Ионы  $\text{I}^-$  накапливаются тканями в виде иод-органических соединений, особенно много иода содержится в щитовидной железе. Недостаток иода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека базедову болезнь (зоб). Замечено, что от содержания иода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, иод — микроэлемент.

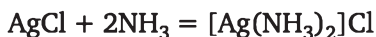
Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ.

### Реакции хлорид-иона

Нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) образует с ионом  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок хлорида серебра:



Осадок темнеет на свету из-за выделения свободного серебра. Хлорид серебра нерастворим в кислотах, легко растворяется в аммиаке с образованием диаминоаргенто(I) хлорида:



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  разрушается вследствие образования хлорида серебра:



**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 2—3 капли 0,5 н. раствора хлорида натрия, прибавляют 2—3 капли 0,05 н. раствора нитрата серебра. Для проверки растворимости к осадку хлорида серебра прибавляют по каплям 10 %-ный раствор аммиака или 12 %-ный раствор карбоната аммония до полного растворения. В полученный раствор комплексной соли  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  добавляют по каплям 2 н. раствор азотной кислоты до появления мути хлорида серебра.

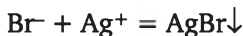
Обнаруживаемый минимум — 2 мкг; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^5$  мл/г.

### Реакции бромид-иона

В водных растворах бромид-ион бесцветен, не гидролизуется, обладает восстановительными свойствами, образует устойчивые бромидные комплексы с катионами многих металлов.

Бромиды аммония и большинства катионов металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы в воде бромиды меди(I), серебра(I), золота(I), ртути(II), свинца(II).

1. **Нитрат серебра** образует с бромид-ионами осадок желтоватого цвета:



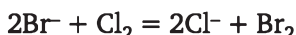
Осадок бромида серебра нерастворим в воде, азотной кислоте, растворе карбоната аммония. Частично  $\text{AgBr}$  растворяется в 25 %-ном растворе аммиака, но намного хуже, чем хлорид серебра. Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра(1)  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ :



**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 2—3 капли 0,5 н. раствора бромида калия (или натрия) и прибавляют 3—4 капли 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает желтоватый осадок бромида серебра.

Обнаруживаемый минимум — 20 мкг; предельное разбавление —  $2 \cdot 10^5$  мл/г.

2. **Окислители (хлорная вода,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и др.)** в кислой среде окисляют бромид-ионы до брома:



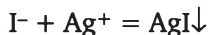
Образующийся бром придает водному раствору желто-бурю окраску. Для усиления окраски бром можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями (бензол, хлороформ и др.), в которых он растворяется больше, чем в воде. Слой органического растворителя окрашивается в бурый цвет.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 3—4 капли 0,5 н. раствора бромида калия (или натрия), прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4—5 капель свежеприготовленной хлорной воды, смесь встряхивают, появляется желто-буря окраска. В раствор добавляют 4—5 капель бензола и снова встряхивают смесь. Слой бензола окрашивается в желтовато-бурый цвет, водная фаза становится бледно-желтой.

Обнаруживаемый минимум — 50 мкг; предельное разбавление —  $2 \cdot 10^4$  мл/г.

### Реакции иодид-иона

1. **Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$**  осаждает иодид-ионы в виде желтого осадка:



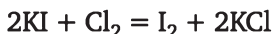
Осадок иодида серебра практически нерастворим в воде, в растворах азотной кислоты и аммиака, но растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе иодид-ионов.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 3—4 капли 0,5 н. раствора иодида калия, прибавляют 3—4 капли  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает светло-желтый осадок иодида серебра.

Обнаруживаемый минимум — 6 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^6$  мл/г.

**2. Окислители** гораздо легче окисляют анионы  $\text{I}^-$ , чем хлорид и бромид-ионы. Даже такие слабые окислители, как  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , выделяют свободный иод из иодидов. Особенно часто в аналитической практике используют действие на иодиды хлорной воды и нитритов.

Хлорная вода легко вытесняет свободный иод из иодида:



Если при этом к раствору прилить бензол (или другой органический растворитель) и встряхнуть смесь, то слой органического растворителя окрашивается иодом в красно-фиолетовый цвет.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 2—3 капли 0,5 н. раствора иодида калия, прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2—3 капли хлорной воды. Встряхивают смесь, раствор окрашивается в розовый (или красный) цвет. Для экстрагирования иода прибавляют 3—4 капли бензола, встряхивают смесь, слой бензола окрашивается в интенсивно-красный цвет (красно-фиолетовый).

Избыток хлорной воды окисляет свободный иод до иодат-ионов  $\text{IO}_3^-$ , и слой бензола обесцвечивается.

Обнаруживаемый минимум — 40 мкг; предельное разбавление —  $2,5 \cdot 10^4$  мл/г.

## 12.4. Третья аналитическая группа анионов

К третьей группе анионов относят нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ , нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$ , ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и др. Соли этих анионов хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

Известно, что азот — один из важнейших элементов питания растений. Однако в почве он находится главным образом в виде органических соединений, непосредственно недоступных для растений. Растения усваивают только минеральные соединения, т. е. нитраты и соли аммония, которых в почве содержится 2—3 % от общего количества азота. Содержание нитратов в почве определяют, чтобы выяснить обеспеченность растений азотом. Хорошо растворимые нитраты переходят из почвы в водную вытяжку, где и обнаруживаются качественными реакциями.

Нитраты входят в состав натриевой, калиевой, аммонийной и кальциевой селитры, нитрат-сульфата аммония  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , содержатся в природных водах. Предельно допустимая концентрация нитратов в питьевой воде — 2 мг в 1 л. В отличие от нитратов нитриты очень ядовиты и делают воду непригодной для сельскохозяйственных животных и человека.

### Реакции нитрат-иона

1. Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  окисляется ионом  $\text{NO}_3^-$  до продукта, имеющего темно-синюю окраску. Реакция выполняется капельным методом.

**Выполнение реакции:** на предметное стекло наносят каплю 0,5 н. раствора нитрата натрия (или калия), затем добавляют каплю дифениламина в концентрированной серной кислоте и перемешивают смесь стеклянной палочкой; появляется темно-синее окрашивание.

Обнаруживаемый минимум — 0,5 мкг; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^5$  мл/г.

2. Цинк в нейтральном или уксусном растворе восстанавливает нитраты до нитритов, а последние могут быть обнаружены с помощью сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.

**Выполнение реакции:** на капельной пластинке смешивают каплю нейтрального или уксуснокислого 0,5 н. раствора нитрата натрия (или калия) с каплей раствора сульфаниловой кислоты и каплей раствора  $\alpha$ -нафтиламина, прибавляют немного цинковой пыли. В присутствии иона  $\text{NO}_3^-$  образуется  $\text{NO}_2^-$  и появляется красное окрашивание.

Обнаруживаемый минимум — 0,05 мкг  $\text{NO}_2^-$ ; предельное разбавление —  $1 \cdot 10^6$  мл/г.

### Реакции нитрит-иона

1. Сульфаниловая кислота и  $\alpha$ -нафтиламин (реактив Грисса) с нитрит-ионом образуют соединение красного цвета. Сильные окислители разрушают реактив и мешают этой реакции.

**Выполнение реакции:** на капельной пластинке смешивают каплю исследуемого раствора с каплей 2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , каплей раствора сульфаниловой кислоты и каплей раствора  $\alpha$ -нафтиламина. В присутствии нитрит-иона появляется красное окрашивание.

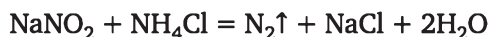
Обнаруживаемый минимум — 0,01 мкг  $\text{NO}_2^-$ ; предельное разбавление —  $5 \cdot 10^6$  мл/г.

2. Антипирин образует с нитрит-ионами нитрозоантипирин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{ON}_2(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$  ярко-зеленого цвета.

**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 5 капель 5 %-ного водного раствора антипирина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$ , прибавляют 2 капли раствора нитрита натрия (или калия), каплю концентрированной серной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой, появляется ярко-зеленое окрашивание нитрозоантипирина.

3. Удаление нитрит-иона. Анион  $\text{NO}_2^-$  имеет много общих реакций с нитрат-ионом  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому нередко ионы  $\text{NO}_2^-$  удаляют перед обна-

ружением ионов  $\text{NO}_3^-$ . Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым хлоридом или сульфатом аммония:



**Выполнение реакции:** в пробирку вносят 3—4 капли раствора нитрита натрия (или калия), кристаллический хлорид аммония до насыщения и в течение 5—6 мин нагревают на водяной бане.

Полноту удаления иона  $\text{NO}_2^-$  проверяют реакцией с реактивом Грисса.

## 12.5. Анализ смеси анионов первой — третьей аналитических групп (без ионов-восстановителей $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , и $\text{NO}_2^-$ )

Обычно анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора. Строгая последовательность операций при этом обязательна. К реакциям отделения прибегают лишь в немногих случаях, например при совместном присутствии анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  или  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Анализ начинают с предварительных испытаний, позволяющих установить отсутствие некоторых ионов. Затем приступают к обнаружению отдельных ионов, которые могут присутствовать в растворе.

### Предварительные испытания

**1. Определение реакции раствора.** Кислая реакция анализируемого раствора указывает на отсутствие в нем анионов летучих и неустойчивых кислот, например  $\text{CO}_3^{2-}$ . Реакцию среды проверяют с помощью синей лакмусовой бумаги: покраснение бумаги при нанесении на нее капли раствора указывает на кислую среду; в нейтральной и щелочной средах окраска не изменяется.

**2. Проба на анионы первой группы и обнаружение иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .** Если раствор кислый, его нейтрализуют раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . К 2—3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора добавляют 3—4 капли группового реагента  $\text{BaCl}_2$ . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов первой группы. Если появился осадок, то необходимо проверить в нем присутствие сульфат-иона: жидкость удаляют пипеткой, а к осадку добавляют 4—5 капель 2 н. раствора  $\text{HCl}$ , перемешивают осадок в пробирке. Нерастворимость его в 2 н. хлороводородной кислоте — признак присутствия иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**3. Проба на анионы второй группы и их обнаружение.** К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют 3—4 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  и 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ . Нерастворимость полученного осадка в 2 н. азотной кислоте подтверждает присутствие анионов второй аналитической группы.

Если анионы второй группы присутствуют, то необходимо добиться полного осаждения их раствором нитрата серебра, отцентрифугиро-

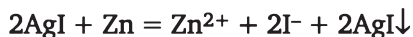
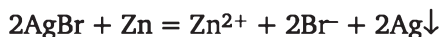


вать. Центрифугат отделяют, а осадок промывают и используют его для обнаружения ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .

**3.1. Растворение хлорида серебра и обнаружение иона  $\text{Cl}^-$ .** Прибавляют к осадку 20—30 капель 12 %-ного раствора карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и взбалтывают в течение 1 мин. При этом хлорид серебра растворяется с образованием  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , бромид и иодид серебра остаются в осадке. Отцентрифугировав осадок, центрифугат переносят в другую пробирку и проверяют присутствие  $\text{Cl}^-$ . Прибавляют несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  разрушается с образованием осадка хлорида серебра. Появление мути  $\text{AgCl}$  указывает на присутствие хлорид-иона в анализируемом растворе.

Оставшийся осадок промывают, добавив к нему 4—5 капель дистиллированной воды, центрифугируют, центрифугат отделяют, а осадок исследуют на присутствие бромид- и иодид-ионов.

**3.2. Обнаружение  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .** К осадку добавляют 5—6 капель дистиллированной воды, немного цинковой пыли. Тщательно перемешивают содержимое пробирки палочкой около 1 мин. Цинк восстанавливает серебро, образуя растворимые соли:  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ .



Осадок (т. е. свободное серебро и избыток цинка) центрифугируют, центрифугат переносят в другую пробирку, а осадок отбрасывают. К 2—3 каплям полученного центрифугата приливают 3—4 капли 2 н. серной кислоты и обнаруживают ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  действием хлорной воды (добавляют по каплям) в присутствии бензола. При одновременном присутствии ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  хлорная вода сначала окисляет иодид-ион до свободного иода — слой бензола окрасится в красно-фиолетовый цвет. Дальнейшее приливание хлорной воды приводит к обесцвечиванию фиолетовой окраски, так как иод окисляется до иодат-ионов  $\text{IO}_3^-$ . После этого начинается окисление бромид-ионов до свободного брома, окрашивающего слой бензола в желто-бурый цвет.

### Обнаружение отдельных анионов

**4. Обнаружение иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .** 5—6 капель испытуемого раствора помещают в склянку прибора для обнаружения газов (см. параграф 12.2, реакции  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и приливают 6—8 капель 2 н.  $\text{HCl}$ . Выделение пузырьков газа и помутнение известковой воды указывает на присутствие иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**5. Обнаружение иона  $\text{PO}_4^{3-}$ .** К 2 каплям анализируемого раствора прибавляют 4—5 капель молибденовой жидкости, нагревают на водяной бане, добавляют несколько кристаллов нитрата аммония и дают постоять. В присутствии иона  $\text{PO}_4^{3-}$  выпадает желтый осадок  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]$ .



**6. Обнаружение иона  $\text{SiO}_3^{2-}$ .** К 3—4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли 2 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 3 капли насыщенного раствора хлорида аммония и в течение 2—3 мин нагревают на водяной бане.

В присутствии аниона  $\text{SiO}_3^{2-}$  выпадает белый студенистый осадок кремниевых кислот.

**7. Обнаружение иона  $\text{NO}_3^-$ .** На чистое и сухое предметное стекло наносят 1—2 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, вносят в него стеклянной палочкой немного испытуемого раствора и перемешивают. В присутствии  $\text{NO}_3^-$  появится интенсивно-синяя окраска.

**8. Обнаружение иона  $\text{VO}_2^+$ .** Помещают в тигель 5—6 капель анализируемого раствора, выпаривают досуха, дают остыть. К сухому остатку приливают 2—3 капли концентрированной серной кислоты и немного этанола, поджигают смесь. В присутствии иона  $\text{VO}_2^+$  пламя окрашивается в зеленый цвет.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие реагенты необходимы для идентификации аммофоса, сульфата и хлорида аммония? Составьте соответствующие уравнения реакции, укажите условия их выполнения.

2. Перечислите основные аналитические реакции на обнаружение нитратов, бромидов и иодидов в природных водах. Составьте соответствующие уравнения реакции, укажите условия их выполнения.

3. Как можно определить присутствие карбонат-ионов в почвенной вытяжке? Составьте соответствующие уравнения реакции и укажите условия выполнения.

4. Какие реагенты необходимы для идентификации борных микроудобрений? Каковы условия и техника выполнения реакций на обнаружение борат-иона?

5—10. Исходя из значений предельно допустимой концентрации (ПДК) анионов в питьевой воде и чувствительности аналитических реакций, предложите необходимые реагенты для обнаружения следующих ионов:

№ п/п	1	2	3	4	5	6
Анион	$\text{NO}_2^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{VO}_2^+$
ПДК, мг/л	0,25	0,1	0,1	10	3,5	0,5

Составьте схему анализа воды на обнаружение указанных анионов, условия выполнения.

## Глава 13

# АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

### 13.1. Подготовка вещества к качественному анализу

Подготовку исследуемых веществ к анализу начинают с измельчения, но если образец представляет собой смесь мелких кристаллов, то растирания не требуется, достаточно перемешать их стеклянной палочкой.

Изучите физические свойства вещества, форму, величину и цвет кристаллов (или частиц). С помощью лупы можно не только заметить неоднородность смеси, но даже установить число компонентов в ней. Наличие в образце зеленых кристаллов позволяет предположить присутствие солей железа(II) и никеля(II), синих — меди(II), розовых — марганца(II) или кобальта(II).

Анализируемый образец делят на три части: одна предназначается для обнаружения катионов, другая — анионов, а третья расходуется на предварительные испытания.

**Предварительные испытания и растворение вещества.** К предварительным испытаниям относятся пробы на окрашивание пламени, получение цветных перлов тетрабората или гидрофосфата натрия-аммония и т. п. Результаты их должны быть подтверждены систематическим анализом.

Пробы на растворимость сухого вещества начинают с обработки нескольких крупинок его дистиллированной водой на холоде, а если потребуется, то и при нагревании. Если вещество нерастворимо в воде, испытывают растворимость его на холоде и при нагревании в уксусной кислоте, а затем в разбавленной и концентрированной хлороводородной, в азотной и, наконец, в царской водке. Устойчивыми к действию перечисленных растворителей могут быть сульфаты бария и кальция, хлорид, бромид и иодид серебра, некоторые оксиды. Затруднительно растворение сульфатов бария и кальция, их приходится переводить в карбонаты сплавлением с карбонатами натрия или калия. Но большинство анализируемых веществ растворяется в воде, уксусной или разбавленной хлороводородной кислоте.

Затем берут в центрифужную пробирку примерно 25 мг сухого вещества и добавляют 1 мл подходящего растворителя. Растворяя вещество в кислоте, следят за выделением газа. Обращают внимание на цвет полученного раствора: в слабокислых растворах железо(II) имеет зеленоватую окраску, железо(III) — желтоватую, медь(II) — голубую, кобальт(II) — розовую.

**Обнаружение катионов.** Растворив сухое вещество, приступают к обнаружению катионов. В ходе анализа смеси катионов получают сведения о присутствии анионов. Если сухое вещество растворилось в уксусной, разбавленной хлороводородной или азотной кислоте и в нем обнаружены катионы бария, то, очевидно, оно не содержит сульфат-анионов. Обнаружив катион бария в нейтральном или щелочном растворе, можно заключить, что все анионы первой группы отсутствуют. Обнаружение катиона серебра в растворе, не имеющем осадка, указывает на отсутствие анионов второй группы.

Карбонат-ионы могут быть обнаружены в ходе анализа катионов по выделению оксида углерода(IV) при подкислении.

**Обнаружение анионов. Содовая вытяжка.** Иногда обнаружение анионов требует специальной подготовки сухого вещества; беспрепятственное обнаружение возможно лишь в присутствии калия, натрия и аммония. Что же касается катионов второй — пятой групп вместе с магнием(II), то они мешают обнаружению анионов (дают осадки, проявляют окислительно-восстановительные свойства и т. п.). Чтобы удалить катионы тяжелых металлов и перевести все соли в натриевые, анализируемое вещество кипятят с карбонатом натрия (содой).

Около 0,1 г сухого вещества смешивают в тигле с 0,4 г карбоната натрия, приливают 50—60 капель воды и кипятят 5 мин, добавляя воду взамен испарившейся. Затем содержимое тигля переносят в коническую пробирку, центрифугируют и отделяют осадок. Полученный центрифугат называют содовой вытяжкой. В ней и обнаруживают анионы первой — третьей групп, нейтрализовав содовую вытяжку уксусной кислотой для удаления избытка карбоната натрия.

Анализ содовой вытяжки начинают с проб на анионы первой и второй групп в отдельных порциях раствора.

Выполнив анализ, делают вывод о солевом составе образца. Если были открыты катионы натрия, калия, аммония и нитрат-анион, то образец представлял собой смесь натриевой, калийной и аммонийной селитры. Если же был обнаружен катион калия, а также сульфат- и нитрат-анионы, то сухое вещество представляет собой смесь двух удобрений — сульфата калия и калийной селитры.

Как правило, сухое вещество, выдаваемое для анализа, содержит соли, входящие в состав удобрений, микроудобрений, минеральной подкормки животных и сельскохозяйственных ядохимикатов.

Анализ смеси катионов различных групп осуществляют согласно схемам 1—4 (параграфы 13.2—13.5).

### **13.2. Анализ смеси катионов первой и второй групп в отсутствие сульфат-, фосфат- и оксалат-ионов (схема 1)**

**1. Обнаружение  $\text{NH}_4^+$ :** а) к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора NaOH, нагревают до кипения и выде-

лившийся газ идентифицируют с помощью лакмусовой бумаги, посинение влажной красной лакмусовой бумаги укажет на присутствие  $\text{NH}_4^+$ ;

б) к 2—3 каплям раствора прибавляют 2—3 капли реактива Несслера, выпадение красно-бурого осадка — признак присутствия  $\text{NH}_4^+$ .

**2. Предварительные испытания на присутствие катионов второй группы:** а) испытание на окрашивание пламени — смачивают чистую платиновую проволоку исследуемым раствором, вносят ее в пламя горелки и наблюдают окрашивание пламени (см. табл. 8.1);

б) осаждение карбонатом аммония — к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 н. растворы  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нагревают до кипения и прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . В присутствии катионов второй группы выпадает осадок.

**3. Осаждение катионов второй группы.** К 3—5 мл исследуемого раствора прибавляют 6 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакции, 2 н. раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения осадка, нагревают до кипения и прибавляют 2 н. раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , центрифугируют.

**4. Проба на полноту осаждения.** Не отделяя осадка от раствора, прибавляют несколько капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , жидкость не должна мутнеть.

**5. Отделение катионов второй группы от катионов первой группы.**

Только убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 1 от раствора (раствор № 1).

Осадок 1 — карбонаты катионов второй группы  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  промывают горячей дистиллированной водой.

Раствор № 1 — катионы первой группы, избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и другие соли аммония.

**6. Подготовка раствора № 1 к обнаружению катионов первой группы.** Прибавляют 2 н. раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Нагревают до кипения, дают постоять 5—10 мин, центрифугируют, прозрачный раствор переносят в фарфоровую чашку, удаляют соли аммония и в сухом остатке проверяют присутствие катионов первой группы (см. параграф 9.6).

**7. Растворение осадка № 1.** Осадок 1 растворяют в горячем 2 н. растворе уксусной кислоты. Получают раствор (раствор № 2) ацетатов катионов второй группы.

**8. Обнаружение  $\text{Ba}^{2+}$ .** К 2—3 каплям полученного раствора № 2 прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Выпадение желтого осадка при прибавлении раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  указывает на присутствие  $\text{Ba}^{2+}$ .

**9. Отделение  $\text{Ba}^{2+}$ .** В присутствии  $\text{Ba}^{2+}$  ко всему раствору прибавляют раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , пока жидкость над осадком не приобретет оранжевую окраску, центрифугируют и отделяют осадок от раствора (осадок —  $\text{BaCrO}_4$ ). Раствор № 3: ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и избыток уксусной кислоты.

**10. Проверочная реакция на  $\text{Ba}^{2+}$ .** Растворяют осадок  $\text{BaCrO}_4$  в 2 н. растворе  $\text{HCl}$  и испытывают на окрашивание пламени или родизонатом натрия.

**11. Отделение  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  от  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .** Нейтрализуют раствор (раствор № 3) 6 н. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и прибавляют раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Центрифугируют и отделяют осадок от раствора. Осадок промывают горячей водой и растворяют в горячей уксусной кислоте (раствор № 4). В полученном растворе проверяют присутствие  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

**12. Обнаружение  $\text{Sr}^{2+}$ .** К 2—3 каплям раствора № 4 прибавляют 3—5 капель насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Нагревают до кипения. Появление незначительной мути в первом случае и осадка во втором указывает на присутствие  $\text{Sr}^{2+}$ .

**13. Отделение  $\text{Sr}^{2+}$ .** Ко всему раствору № 4 прибавляют раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Нагревают до кипения, центрифугируют и отделяют осадок  $\text{SrSO}_4$  от раствора (раствор № 5). Осадок  $\text{SrSO}_4$ . Раствор № 5: ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

**14. Проверочная реакция на  $\text{Sr}^{2+}$ .** Прокаливают осадок, смачивают сплав раствором  $\text{HCl}$  и испытывают на пламя.

**15. Обнаружение  $\text{Ca}^{2+}$ .** Кальций идентифицируют раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**16. Проверочная реакция на  $\text{Ca}^{2+}$ .** Прокаленный осадок оксалата кальция растворяют в 2 н.  $\text{HCl}$ ; к капле полученного раствора прибавляют каплю 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом.

*Примечание.* В отсутствие катиона стронция анализ смеси катионов второй группы проводят, как описано в главе 10 (см. параграф 10.5).

### **13.3. Анализ смеси катионов первой и второй групп в присутствии сульфат-ионов (схема 2)**

**1. Обнаружение иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 3—4 капли 2 н.  $\text{BaCl}_2$ , при появлении белого осадка прибавляют несколько капель 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$  и нагревают до кипения. В присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  осадок не растворяется.

**2. Отделение сульфатов катионов второй группы от раствора.** К 2—3 мл исследуемой смеси прибавляют 2—3 мл  $\text{HNO}_3$ , нагревают до кипения и центрифугируют. Осадок: сульфаты катионов второй группы.

**3. Переведение сульфатов щелочноземельных металлов в карбонаты:** а) кипячением с раствором карбоната натрия — осадок сульфатов промывают горячей водой, переносят в фарфоровую чашку и кипятят 2—3 раза с насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , каждый раз сливают жидкость над осадком и приливают новую порцию раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; после последней обработки осадка раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  взвесь центрифугируют, сливают раствор, а осадок отмывают горячей водой от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

б) сплавление с карбонатом натрия и калия — размельченное исследуемое вещество или высушенный осадок сульфатов смешивают

с 4—5-кратным количеством смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , помещают в тигель и сплавляют смесь сначала на небольшом пламени горелки, а затем на сильном пламени до расплавления всей массы. Нагревают расплав еще 5—10 мин. Охлаждают тигель, выщелачивают и извлекают сплав из тигля. Размельчают осадок стеклянной палочкой и центрифугируют смесь. Осадок карбонатов отмывают горячей водой от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**4. Проба на полноту промывания осадка карбонатов от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К 2—3 каплям промывных вод прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  и затем 0,5 мл 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ ; осадок должен раствориться.

**5. Исследование осадка.** Осадок, отмывый от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , растворяют в горячей уксусной кислоте и проверяют присутствие в полученном растворе  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Раствор: катионы первой группы и, возможно, второй группы, исследуют как смесь катионов первой и второй групп (см. схему 1).

### **13.4. Анализ смеси катионов первой и второй групп в присутствии фосфат-, сульфат- и оксалат-ионов (схема 3)**

**1. Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К исследуемому раствору прибавляют 3—5 капель 2 н.  $\text{BaCl}_2$ , при появлении осадка взвесь центрифугируют, проверяют на полноту осаждения и к раствору с осадком прибавляют 2 н. раствор  $\text{HNO}_3$ . В отсутствие сульфат-иона осадок растворяется. Исследуют полученный прозрачный раствор.

**2. Обнаружение  $\text{PO}_4^{3-}$ .** В пробирку наливают 1 мл раствора молибденовой жидкости и 3—4 капли исследуемого прозрачного раствора. Нагревают до кипения. Выпадение желтого осадка — признак присутствия иона  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**3. Обнаружение  $\text{NH}_4^+$**  (см. схему 1).

**4. Обнаружение  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .** К 2—3 каплям 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 мл воды и по каплям исследуемый раствор. Обесцвечивание указывает на присутствие иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

**5. Удаление  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .** 1 мл исследуемого раствора выпаривают в тигле досуха и прокаливают остаток в течение 3—5 мин. Сухой остаток растворяют в 2 н. растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**6. Отделение фосфатов катионов второй группы, магния и лития от ионов калия и натрия.** К 2—3 мл прозрачного исследуемого раствора прибавляют 1—2 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , нагревают до кипения и прибавляют по каплям 6 н. раствор  $\text{NH}_3$  до щелочной реакции. Смесь нагревают до кипения и центрифугируют. Центрифугат № 1: катионы первой группы. Осадок 1:  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (возможный состав).

**7. Подготовка раствора к обнаружению катионов первой группы** (см. схему 1).



**8. Растворение фосфатов.** Осадок 1 растворяют в горячей уксусной кислоте (раствор № 2); полученный раствор содержит ацетаты катионов второй группы, магния и лития.

**9. Обнаружение и отделение  $Ba^{2+}$ .** К 2—3 каплям раствора прибавляют  $K_2Cr_2O_7$ . Желтый осадок — признак присутствия  $Ba^{2+}$ , центрифугируют, проверяют на полноту осаждения бария и отделяют осадок  $BaCrO_4$  от раствора. Раствор № 3: катионы  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ , анионы  $Cr_2O_7^{2-}$ .

**10. Отделение  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ .** К раствору № 3 прибавляют 6 н. раствор  $NH_3$  до щелочной реакции, 3—4 капли 2 н. раствора  $(NH_4)_2HPO_4$ . Нагревают до кипения и центрифугируют. Возможный состав осадка:  $Sr_3(PO_4)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $Li_3PO_4$ . Раствор (ионы  $Cr_2O_7^{2-}$ ) отбрасывают.

**11. Обнаружение и отделение  $Sr^{2+}$ .** Осадок промывают водой и растворяют в горячей уксусной кислоте. К полученному раствору прибавляют раствор  $(NH_4)_2SO_4$ ; выпадение осадка указывает на присутствие стронция. Центрифугируют, отделяют осадок  $SrSO_4$  от раствора (раствор № 5:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ).

**12. Обнаружение и отделение  $Ca^{2+}$ .** Раствор № 5 выпаривают до объема 0,5 мл, нагревают до кипения, прибавляют раствор  $(NH_4)_2C_2O_4$ , центрифугируют, отделяют осадок от раствора (раствор № 6). Осадок  $CaC_2O_4$  отбрасывают. Раствор № 6 исследуют на катионы  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ .

**13. Обнаружение  $Mg^{2+}$ .** Магний открывают в части раствора № 6 оксихинолином.

**14. Обнаружение  $Li^+$ .** Оставшийся раствор № 6 подкисляют концентрированной  $HCl$  до сильноокислой реакции и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1 мл ацетона, тщательно перемешивают смесь, центрифугируют и в центрифугате идентифицируют литий ио окрашиванию пламени или реактивом  $K_2[FeO_6]$ . Появление желтого аморфного осадка  $LiK[FeO_6]$  указывает на присутствие лития.

### **13.5. Анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп (схема 4)**

**1. Предварительная проверка присутствия катионов третьей группы.** К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор  $NH_4Cl$  и несколько капель раствора  $(NH_4)_2S$ . В присутствии катионов третьей группы выпадает осадок.

**2. Предварительные испытания.** Дробным методом проверяют присутствие ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $NH_4^+$  (см. аналитические реакции этих ионов, глава 11).

**3. Осаждение катионов третьей группы.** К 3—6 мл исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор  $HCl$ , нагревают до кипения и пропускают  $H_2S$ . Нейтрализуют раствор аммиаком до слабощелочной реак-



ции, снова пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Кипятят смесь 1—2 мин. Центрифугируют и отделяют осадок 1 от центрифугата № 1. Осадок 1: сульфиды и гидроксиды катионов третьей группы. Центрифугат № 1: катионы первой и второй групп, избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**4. Подготовка центрифугата № 1 к отделению катионов первой группы.** Центрифугат № 1 подкисляют концентрированной  $\text{HCl}$  и кипятят до удаления  $\text{H}_2\text{S}$ . Если выпадает осадок, его отделяют центрифугированием. Раствор переносят в тигель, выпаривают досуха, прокаливают до удаления  $\text{NH}_3$ , остаток растворяют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и анализируют раствор на присутствие катионов первой и второй групп.

**5. Отделение  $\text{CoS}$  и  $\text{NiS}$ .** Осадок 1 промывают горячей водой, к которой прибавлены  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , обрабатывают осадок на холоде 2 н. раствором  $\text{HCl}$  и центрифугируют. Осадок 2: сульфиды никеля, кобальта. Центрифугат № 2: хлориды катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

**6. Растворение осадка 2.** Осадок 2 промывают горячей водой и растворяют в 2 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кипятят до исчезновения черных частиц и полного разложения избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученный раствор делят на две части.

**7. Обнаружение никеля.** В одной части раствора проверяют присутствие  $\text{Ni}^{2+}$  реакцией с диметилглиоксимом.

**8. Обнаружение кобальта.** В другой части раствора идентифицируют  $\text{Co}^{2+}$  реакцией с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

**9. Отделение цинка от марганца, железа, алюминия и хрома.** Центрифугат № 2 доводят до кипения, прибавляют каплю концентрированной  $\text{HNO}_3$ , нагревают до кипения. Затем прибавляют раствор  $\text{NH}_3$  до слабокислой реакции,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции и еще 1 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Кипятят 1—2 мин и центрифугируют. Осадок 3:  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Центрифугат № 3: аммиачно-комплексная соль цинка.

**10. Обнаружение цинка.** Подкисляют центрифугат № 3 уксусной кислотой и пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Белый осадок указывает на присутствие цинка.

**11. Отделение железа и марганца от алюминия и хрома.** Осадок 3 переносят в чашку и прибавляют 1—2 мл 6 н. раствора  $\text{NaOH}$  и 3—5 капель 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кипятят до полного разложения перекиси водорода, центрифугируют. Центрифугат № 4:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Осадок 4:  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**12. Обнаружение марганца и железа.** Осадок 4 растворяют в 2 н. растворе  $\text{HNO}_3$ . Марганец проверяют реакцией с  $\text{PbO}_2$ , железо(III) — реакцией с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

**13. Обнаружение хрома.** Желтый цвет центрифугата № 4 указывает на присутствие хрома.

**14. Отделение и обнаружение алюминия.** К центрифугату № 4 добавляют концентрированный раствор  $\text{HCl}$  до кислой реакции. Нагревают до кипения и прибавляют 6 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реак-

ции. Кипятят смесь, центрифугируют и промывают осадок, растворяют его в уксусной кислоте и проверяют присутствие алюминия оксихинолином, ализарином или алюминоном.

## 13.6. Значение качественного анализа в агрохимии, почвоведении

При проведении агрохимических исследований одной из обязательных операций является определение видов и форм минеральных удобрений по качественным реакциям.

Минеральные удобрения, выпускаемые отечественной промышленностью, могут быть кристаллическими (азотные, кроме цианамиды кальция, и все калийные) и аморфными (фосфорные и известковые). Ионный состав некоторых удобрений представлен в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Ионный состав некоторых минеральных удобрений

Вид удобрений	Катионы и анионы								
	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$m\text{KCl} \cdot n\text{NaCl}$		+		+			+		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	+					+			
$\text{NaNO}_3$				+		+			
$\text{KNO}_3$		+				+			
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+							+	
$\text{CaCN}_2$			+						
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$		+			+			+	
Нитрофоска	+	+	+			+	+	+	+
Нитрофос	+		+			+		+	+
Аммофос	+								+
Нитроаммофоска	+	+				+	+		+

Ионы, входящие в состав минеральных удобрений, достаточно легко определяются аналитическими реакциями, рассмотренными в гл. 9—12.

*Кристаллические* удобрения, как правило, хорошо растворимы в воде, и качественный анализ их проводят по схемам 1, 2 (см. параграфы 13.2, 13.3).

*Аморфные* удобрения слабо растворимы в воде, и их анализ имеет свои особенности.

**1. Проба на вскипание.** Эта проба необходима для обнаружения карбонат-иона, который присутствует во всех известковых материалах, томасшлаке и фосфатшлаке.

**Выполнение реакции:** 1 г удобрения помещают на предметное стекло или в пробирку, приливают 2—3 капли 10 %-ной  $\text{HCl}$ . Выделе-

ние пузырьков газа, «вскипание», указывает на присутствие карбонат-иона. Суперфосфат, преципитат и фосфористая мука не вскипают.

**2. Обнаружение фосфат-иона.** 1 г удобрения растирают в ступке, переносят в коническую колбу, приливают 30 мл воды, встряхивают, отстаивают и фильтруют. Часть фильтрата переносят в пробирку и добавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . В присутствии фосфат-иона появляется желтая окраска. В другой части фильтрата проводят пробу на обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ : добавляют 2—3 капли 0,5 н. раствора  $\text{HCl}$  и 2—3 капли 0,5 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ . Появление белого осадка указывает на присутствие сульфат-иона, который входит в состав простого суперфосфата в виде  $\text{CaSO}_4$ .

*Сложные и комплексные удобрения* выпускают в виде гранул. Для проведения анализа их предварительно растирают в фарфоровой ступке, помещают 1 г удобрения в коническую колбу, приливают 60 мл воды, осторожно нагревают, достигая возможно полного растворения осадка, отстаивают и фильтруют. Фильтрат анализируют по схеме 3 (см. параграф 13.4).

В почвоведении широко применяют качественный анализ для определения типа почв. Одной из обязательных проб является проба на вскипание, которая указывает на присутствие карбонатов. О засоленности почв можно судить по присутствию ионов натрия, хлорид- и сульфат-ионов.

Ориентировочная оценка степени загрязненности почв тяжелыми металлами ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ) проводится методом дитизиновой пробы.

Таким образом, качественный анализ является обязательной составляющей сельскохозяйственного анализа.

## Контрольные вопросы и задания

1. Почему при отделении катионов второй группы от катионов первой группы кроме карбоната аммония прибавляют также растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?

2. Почему карбонаты щелочноземельных металлов в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте, а не в хлороводородной?

3. Составьте таблицу гидроксидов катионов третьей группы и укажите, какие из них растворимы в каждом из следующих растворителей:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

4. В водной почвенной вытяжке выщелоченного чернозема возможно присутствие ионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Составьте схему анализа почвенной вытяжки на присутствие каждого из этих ионов.

5. Составьте схему анализа природной воды на присутствие ионов:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Укажите необходимые реактивы и условия выполнения анализа.

6. Хром относится к опасным загрязняющим химическим элементам. Как провести идентификацию хрома(III) в питьевой воде?

7. Почему при анализе на катионы первых трех аналитических групп проводят испытания на ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ? Объясните ответ соответствующими уравнениями реакций.

8. Укажите способы удаления фосфат-ионов из анализируемого раствора.

9. В почвенных вытяжках всегда присутствуют ионы  $\text{Al}^{3+}$ , мешающие обнаружению других катионов. Как можно отделить ионы  $\text{Al}^{3+}$  от ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ?

10. Какие ионы первой — третьей групп могут быть обнаружены при анализе исследуемого раствора на катионы первой и второй групп?

# **Часть III**

# **КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ**

# **АНАЛИЗ**

---

---

## Глава 14

# ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

**Количественный анализ** — раздел аналитической химии, в котором рассматриваются различные методы определения количественных соотношений между элементами в соединениях, содержания определяемого компонента в анализируемом веществе. Результаты определений обычно выражают в массовых долях или процентах.

С помощью количественного анализа находят массовые соотношения между элементами в соединениях, определяют количество растворенного вещества в определенном объеме раствора, узнают содержание какого-нибудь элемента в однородной смеси веществ, например углерода в нефти или в природном газе. В сельскохозяйственной практике чаще всего определяют содержание того или иного компонента в неоднородных веществах, например: азота,  $P_2O_5$  или  $K_2O$  — в азотных, фосфорных или калийных удобрениях, микроэлементов — в почве, углеводов — в растительном материале и т. п. Количественный анализ нужен при оценке месторождений полезных ископаемых, в металлургии и химической промышленности, имеет важное значение в биологии и агрохимии, почвоведении, физиологии растений, зоотехнии, ветеринарии.

### 14.1. Количественный анализ и агроэкологический мониторинг

Защита окружающей среды от загрязнений — задача первостепенной государственной важности. Загрязнение воздуха, воды, почвы и других объектов ставят по опасности для жизни на второе место после ядерной войны. Разумеется, проблема охраны окружающей среды решается многими науками в рамках международных программ ЮНЕСКО, но количественный анализ играет в этом первостепенную роль.

Интенсивное загрязнение окружающей среды объясняется быстрым ростом промышленного производства. Природные воды загрязняются применяемыми в сельском хозяйстве пестицидами, минеральными удобрениями, которые токсичны не только для насекомых и растений, но и для человека. Остатки пестицидных соединений накапливаются в почве, воде, растениях и в атмосфере. Поэтому пищевые продукты, получаемые из обработанных ими растений, могут содержать остатки

токсикантов, опасные для здоровья человека. Требуется постоянный контроль за содержанием токсичных для человека химических веществ в атмосфере, природных водах, растительности, почве, продуктах питания, который осуществляется на станциях фонового мониторинга.

**Агроэкологический мониторинг** — система длительных, регулярных наблюдений за состоянием почв, водоемов, растений, содержанием в них основных и загрязняющих веществ; выявление и прогноз антропогенных изменений, источников загрязнения. *Загрязняющие вещества (поллютанты)* — химические соединения, повышенное содержание которых оказывает отрицательное влияние на живые организмы. Источники загрязнения подразделяются: 1) на природные — месторождения руд, угля, нефти, газа, природные катаклизмы; 2) антропогенные — промышленные предприятия, транспорт, сельское хозяйство, жилищно-коммунальное и другие виды хозяйственной деятельности человека.

Промышленное загрязнение почв и вод происходит в основном через атмосферу при осаждении паров, аэрозолей и пыли. Газопылевые выбросы поглощаются почвой на расстоянии более 50 км от источника загрязнения. Антропогенное загрязнение наиболее опасными тяжелыми металлами составляет: свинцом — приблизительно 95 %, кадмием — 86, медью — 80, никелем — 70, ртутью — 58 %. Наибольшее количество свинца осаждается из атмосферы на поверхности почвы в Северной Америке (более 130 тыс. т в год), в то время как в Антарктиде — 0,38 тыс. т, а в азиатской части России — 21,4 тыс. т.

Для оценки уровня загрязнения различных объектов окружающей среды (почва, воздух, вода, растения и др.) используется предельно допустимая концентрация (ПДК). ПДК — это допустимый уровень содержания вредных веществ в том или ином объекте, превышение которого приводит к токсичности, отравляющему действию на живые организмы. Например, мышьяк, свинец, кадмий, ртуть и цинк относятся к элементам-загрязнителям первого класса опасности. Для этих элементов уровень загрязнения почв определяется следующим образом: минимальное загрязнение (допустимое) — до одного ПДК; умеренно-опасное — 1—2 ПДК; опасное — 2—3 ПДК; чрезвычайно опасное — более 3 ПДК.

Содержание вредных примесей в различных объектах регламентируется государством и контролируется токсикологическими лабораториями бассейновых инспекций, станций химизации сельского хозяйства и защиты растений. Согласно правилам охраны поверхностных природных вод от загрязнений в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не допускается присутствия даже следов ДДТ, гексахлорана, хлорофоса и его производных. Кроме того, установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) для других пестицидов, тяжелых металлов, различных анионов (иод, фтор, нитрат, нитрит и т. п.). В табл. 14.1—14.3 даны значения ПДК наиболее опасных металлов в различных объектах.

Таблица 14.1

**Особо опасные тяжелые металлы, загрязняющие воду**

Тяжелые металлы	ПДК, мг/л	Класс опасности
Кадмий	0,001	1-й
Кобальт	1,0	2-й
Ртуть	0,0005	1-й
Свинец	0,03	1-й
Никель	1,0	2-й
Хром	1,0	2-й

Таблица 14.2

**Значение ПДК некоторых тяжелых металлов в почве, мг/кг**

Тяжелые металлы	Валовое содержание	Подвижные формы
Марганец	1000	140
Ртуть	2,1	0,05
Свинец	20	6
Медь	50	5
Никель	50	4
Цинк	50	23
Хром	100	6
Кобальт	50	5
Кадмий	3	0,2

Таблица 14.3

**Значения ПДК некоторых тяжелых металлов в пищевых продуктах, мг/кг**

Металлы	Рыба	Мясо	Молоко	Хлеб, зерно	Овощи	Фрукты	Соки
Алюминий	30	10	1	20	30	20	10
Железо	30	50	3	—	50	50	3
Кадмий	0,1	0,05	0,01	0,022	0,03	0,03	—
Медь	10	5	0,5	5	10	10	0,5
Никель	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,1
Ртуть	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,0005
Свинец	1,0	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,03
Цинк	40	40	5	25	10	10	5
Сурьма	0,5	0,1	0,05	0,1	0,3	0,3	0,05
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1



Точно рассчитать значение ПДК для почв, растений, воды, пищи затруднительно, так как совместное присутствие вредных веществ усиливает их токсичность. Кроме того, все они способны накапливаться в организме даже при низком содержании их в пище, приводя в конечном итоге к отравлению.

Тяжелые металлы накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. *Период полуудаления* (или удаления половины от начальной концентрации) составляет продолжительное время: для цинка от 70 до 510 лет; кадмия от 13 до 110 лет; меди от 310 до 1500 лет; свинца от 740 до 5900 лет.

Отдельные виды растений способны нормально развиваться при избыточном содержании тяжелых металлов. Эта способность называется *толерантностью*. Устойчивость (толерантность) растений к повышенному содержанию элементов и способность накапливать предельно высокие их количества представляют значительную опасность при проникновении загрязняющих веществ в пищевые цепи. Высшие растения, толерантные к тяжелым металлам, относятся к семействам: гвоздичные, капустные, осоковые, мятликовые, бобовые, маревые. В основе формирования толерантности лежат следующие метаболические процессы: селективное поглощение ионов; пониженная проницаемость мембран или другие различия в их структуре и функциях; иммобилизация ионов в корнях, листьях, семенах. Необходимо учитывать в практической деятельности все условия выращивания экологически безопасной продукции.

Определение загрязнителей в окружающей среде является важной областью аналитической химии. Сложность проблемы состоит в том, что химику-аналитику приходится решать одновременно несколько самостоятельных задач: отбор представительной пробы, разделение многокомпонентной смеси, концентрирование микрокомпонентов и само определение тяжелых металлов высокочувствительными методами. Одно из основных требований к современным методам анализа — возможность определения микропримесей, которая характеризуется пределом их обнаружения. К наиболее чувствительным методам определения тяжелых металлов относятся: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и вольтамперометрический.

Из всего разнообразия методов аналитического контроля загрязненности агрофитоценозов (агроэкологический мониторинг) можно выделить следующие важнейшие направления.

**Определение пестицидных остатков.** В настоящее время в природных водах, почве, растительном материале и продукции пищевой промышленности определяют по стандартным методикам хлор- и фосфорорганические пестициды, ДДТ, хлорофос, бутифос, карбофос, фосфамид, фозалон и др. Для их определения используют спектрофотометрические, хроматографические методы. В настоящее время все большее применение находят гибридные методы анализа, основанные на сочетании хроматографии с другими физико-химическими методами.

**Определение нитратов в продуктах растениеводства.** В последнее время из-за повышенного содержания нитратов в почвах, питьевой воде и продуктах растениеводства возникла необходимость контроля пищевых продуктов на содержание нитратов. Определение нитратного и аммонийного азота проводят ионометрическим или спектрофотометрическим методом. Кроме того, экологические объекты исследуют на содержание радионуклидов. Для этого применяют индивидуальные дозиметры (КИД-1, КИД-2), дозиметры полевые (ДП-24, ДП-5А и др.), а также специальные рентгенометры (ДП-16, РМ-2М и др.). Для количественного определения содержания отдельных элементов используют радиометрический анализ.

В XXI в. все большее развитие получают биологические методы анализа. Биологические методы анализа основаны на использовании чувствительных к токсикантам (загрязняющим веществам) живых организмов (дафнии, водоросли, ряска и др.). Биологические тест-системы показывают общий индекс токсичности образца и позволяют быстро определить, присутствуют или нет в среде токсические вещества в опасной для живого организма концентрации. Отклик биологических тест-объектов обладает высокой корреляцией с воздействием на человека. Аналитический контроль загрязнения окружающей среды с применением биологических тест-объектов называют *биотестированием*.

## 14.2. Классификация методов количественного анализа

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, пробоподготовки, разделения компонентов, обнаружения (идентификации) и определения. Существуют гибридные методы, сочетающие разделение и определение. Методы обнаружения и определения имеют много общего.

Методы количественного анализа — это методы определения. Они основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Методы количественного анализа классифицируют по характеру измеряемого свойства (масса осадка, интенсивность окраски, объемы взаимодействующих веществ и др.) или по способу регистрации аналитического сигнала.

Аналитический сигнал по своей природе специфичен, т. е. присущ только вполне определенным атомам, молекулам, ионам и другим частицам. По происхождению аналитического сигнала все методы анализа можно разделить на три группы: химические (гравиметрический, титриметрический и газовойолетрический), физико-химические и физические.

**1. Химические методы** основаны на различных типах химических реакций: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные.

**Гравиметрический анализ** — наиболее старый, классический, но достаточно точный метод. Сущность его состоит в том, что навеску анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определенного состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют массовую долю (%) данного компонента в веществе. Например, при определении содержания хлора в хлоридах анион  $\text{Cl}^-$  осаждают катионом  $\text{Ag}^+$  и по массе осадка хлорида серебра вычисляют массовую долю хлора.

Другой такой же старый классический метод — **титриметрический анализ**. Он основан на измерении объемов реагирующих растворов, причем концентрация раствора реактива должна быть точно известна. В титриметрическом анализе реактив приливают к исследуемому раствору только до того момента, когда они прореагируют в эквивалентных количествах. Определяют этот момент с помощью индикаторов или другими способами. Зная концентрацию и объем реактива, израсходованного на реакцию, вычисляют результат определения. Так, по количеству израсходованной щелочи находят содержание кислоты в анализируемом растворе. Большое значение в титриметрическом анализе имеют методы, основанные на реакциях комплексообразования, осаждения, окисления-восстановления.

**Газовольютметрический анализ** применяют в контроле технологических процессов. Принцип его состоит в определении объема отдельных компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы. Например, содержание  $\text{CO}_2$  в топочных газах определяют по уменьшению объема пробы после встряхивания ее с концентрированным раствором  $\text{KOH}$ , поглощающим оксид углерода(IV). В агрохимических лабораториях часто определяют содержание карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в природном известняке по объему оксида углерода(IV), выделившегося после обработки пробы  $\text{HCl}$ .

Однако химические методы не всегда удовлетворяют требованиям контроля производства. Например, они недостаточно чувствительны для определения некоторых примесей в исследуемых материалах. Помимо того, гравиметрические методы определения слишком длительны, а титриметрические имеют ограниченную область применения. Поэтому в настоящее время много внимания уделяют разработке новых, более чувствительных и быстрых (экспрессных) методов анализа. Наиболее перспективны в этом отношении физико-химические и физические методы анализа.

**2. Физико-химические методы** основаны на регистрации аналитического сигнала, отражающего связь физических характеристик анализируемого вещества с его химическим составом и концентрацией этого вещества.

**3. Физические методы** основаны на регистрации аналитического сигнала, представляющего собой определенную физическую величину, характеризующую вещество (излучение). В этих методах в большин-

стве случаев химическая форма вещества не имеет значения, так как возникновение аналитического сигнала связано с участием электронов внутренних слоев (рентгеновский анализ) или ядер атомов (радиоактивность).

Четких границ между химическими, физико-химическими и физическими методами нет. Физико-химические и физические методы анализа часто называют инструментальными и выделяют в самостоятельную дисциплину — физико-химические методы анализа.

Важнейшие методы количественного анализа приведены в гл. 1 (см. табл. 1.1).

**4. Биологические методы анализа** основаны на том, что для жизнедеятельности (роста, размножения и нормального функционирования) живых существ необходима среда строго определенного состава. При изменении этого состава, например при исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного соединения, организм через какое-то время, иногда практически сразу, подает соответствующий ответный сигнал. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

Аналитическими индикаторами в биологических методах являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции и т. д. В роли индикаторного организма могут выступать микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные, а также растения. От характера определяемого вещества зависит выбор того или иного индикаторного организма. Его ответный сигнал на изменение химического состава твердой, жидкой или воздушной среды может быть самым разнообразным: изменение характера поведения, интенсивности роста, скорости метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушение функций органов пищеварения, размножения и др. Обобщенным показателем эффективности действия определяемого соединения на индикаторный организм является либо выживаемость, либо летальный исход.

Диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения соединений биологическими методами зависят от направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм, температуры и pH среды, уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных и половых особенностей. При использовании в качестве индикаторных микроорганизмов бактерий, дрожжей, водорослей, плесневых грибов наблюдают, как с изменением химического состава питательной среды изменяется динамика роста как отдельной клетки, так и популяции в целом, и сравнивают с контрольным опытом. Интенсивность роста (размножения, угнетения) популяций оценивают чаще всего оптическим или электрохимическим методом.

При анализе почв и воды на содержание тяжелых металлов чаще всего используют плесневые грибы, инфузории и амфибии (табл. 14.4). С помощью биологических методов возможно значительно упростить и сократить длительность анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего детального химического исследования. Биологические методы позволяют также решить ряд задач, не решаемых химическими или физическими методами, например оценить общую токсичность.

Таблица 14.4

**Примеры использования биологических методов для определения содержания тяжелых металлов**

Индикаторный организм	Определяемый ион	$c_{\min}$ , мкг/см <sup>3</sup>
Плесневые грибы	Hg <sup>2+</sup>	0,02
	Cd <sup>2+</sup>	0,5
	Zn <sup>2+</sup>	0,01
	Cu <sup>2+</sup>	0,001
	Mn <sup>2+</sup>	0,0002
	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	0,002
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
Инфузории	Ag <sup>+</sup>	0,01
	Hg <sup>2+</sup>	0,05
	Cu <sup>2+</sup>	0,1
Амфибии	Cu <sup>2+</sup>	0,06 нг/см <sup>3</sup>

Применение биологических методов анализа позволяет изучить взаимное влияние соединений тяжелых металлов на степень токсичного эффекта. А. А. Туманов и др. использовали в этих целях инфузории. Оценка токсичного действия основана на способности инфузории к реакции хемотаксиса. С помощью малогабаритного прибора «Биотестер-2» измеряется интенсивность хемотаксической реакции по количеству клеток инфузории-туфельки, переместившихся по градиенту концентраций в зону измерений. Кадмий в парных смесях с металлами (никель, медь, цинк) проявляет антагонизм. Наиболее выраженный эффект антагонизма отмечен в паре ионов Cd<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>. При концентрации  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л цинк вызывает 100 %-ную гибель организмов, а в той же концентрации, но в присутствии кадмия ( $4,4 \cdot 10^{-8}$  моль/л) токсическое действие цинка снижается более чем на 70 %. Медь при концентрации  $7,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л (не оказывающей токсического действия) усиливает токсические эффекты никеля и цинка. Никель и цинк в концентрациях, не вызывающих токсического эффекта, усиливают отрицательное воздействие меди, при этом никель — в большей степени. Цинк и никель при совместном присутствии действуют антагонистиче-



ски. Этот метод используют при оценке загрязненности почвы и воды тяжелыми металлами (использованы представители водных и почвенных микроорганизмов, принадлежащих к родам *Bacillus* и *Sarcina*). При использовании бактерий установлен эффект синергизма при действии пар катионов:  $\text{Cd}^{2+} - \text{Ag}^+$  ( $6,6 \cdot 10^{-6}$ ;  $2,3 \cdot 10^{-5}$ ),  $\text{Cd}^{2+} - \text{Hg}^{2+}$  ( $6,6 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-6}$ ),  $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+$  ( $2,5 \cdot 10^{-6}$ ;  $2,3 \cdot 10^{-5}$ ) моль/л.

Метод фитотестирования загрязнения компонентов агроландшафта тяжелыми металлами с помощью представителей семейства рясковых (*Letnaseae*) разработан в Кубанском агроуниверситете. Рясковые характеризуются необычайной чувствительностью к перемене состава воды, поскольку они поглощают все из воды своей поверхностью. Практически металлы во всех концентрациях, исследуемых в работе, вызвали замедление роста, а в ряде случаев — гибель растений. Медь по сравнению с Zn, Co, Ba, Mn, Fe обладает наиболее сильным токсичным действием, и ее реакция проявляется через 3—5 ч при концентрациях 0,1; 0,25; 0,025; 0,001; 0,0001 мкг/см<sup>3</sup>. Cu, Co, Ba, Mn вызывают полное рассоединение листецов рясок, отмирание корней и их разрыв с листецом при концентрациях 0,10—0,25—0,025 мкг/см<sup>3</sup>. Рясковые в качестве фитотестов обладают высокой чувствительностью к действию токсикантов и могут быть успешно использованы при тестировании загрязнения водоемов тяжелыми металлами.

Классическими индикаторными организмами, широко используемыми для решения многих медико-биологических проблем, являются амфибии. На изолированных органах и тканях или на всем организме лягушки проверяется физиологическая активность многих фармацевтических препаратов. Биопотенциал нервной ткани используют в качестве индикатора для определения концентрации некоторых тяжелых металлов. Растворы меди при концентрации 1—10 нг снижают возбудимость нерва вплоть до полного блокирования.

С помощью биологических методов возможно значительно упростить и сократить время анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего анализа.

### 14.3. Значение количественного анализа в сельском хозяйстве

Новые проблемы перед количественным анализом ставят промышленность и земледелие; таковы, например, разработка методов разделения и количественного определения редких или рассеянных элементов (уран, титан, цирконий, ванадий, молибден, вольфрам и др.); определение ничтожно малых количеств примесей некоторых элементов (мышьяк, фосфор и др.) во многих металлах и микроэлементах в биологическом материале, в почвах. Количественный анализ позволяет биологам получить необходимые сведения о составе организмов животных и растений, изучить влияние отдельных элементов на их рост, развитие и продуктивность.

Основные объекты количественного исследования в сельском хозяйстве — почва, растения, удобрения, пестициды, корма и т. п. Почвы анализируют для того, чтобы определить степень обеспеченности растений питательными веществами. Количественный анализ минеральных удобрений служит для проверки содержания в них полезных для сельскохозяйственных культур компонентов (азота, фосфора, калия), а анализ пестицидов — для нахождения количества действующего активного компонента. Состав кормов необходимо знать, чтобы правильно составить рационы животных. Анализируют также продукцию животноводства и растениеводства.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Каковы сущность и задачи количественного анализа в агрохимии, почвоведении, биологии?
2. Что такое агроэкологический мониторинг, загрязняющие вещества, предельно допустимая концентрация (ПДК)?
3. Дайте классификацию методов количественного анализа. Укажите преимущества физико-химических методов анализа.
4. Дайте краткую характеристику биологических методов анализа. Каковы их задачи в агроэкологическом мониторинге?
5. Исходя из значений предела обнаружения различных методов анализа (см. гл. 1—8, табл. 1.1) и ПДК (см. табл. 14.1—14.3), предложите методы определения: а) кадмия и ртути в воде и рыбе; б) марганца в почве; в) алюминия в овощах; г) меди в почве и соках; д) свинца в почве и мясе; е) никеля в воде и почве.



## Глава 15

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Английского физика и химика Роберта Бойля (1627—1691) считают основоположником аналитической химии. В результате экспериментального весового изучения процессов обжига металлов, горения он ввел понятие анализа состава тел (1661). Операция взвешивания на аналитических весах, введенная Р. Бойлем, и его гидростатические весы явились началом гравиметрического анализа — исторически первого метода химического анализа.

Гравиметрический метод остается непревзойденным по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1—0,2 %, тогда как погрешность многих инструментальных методов от 2 до 5 %. Основная область применения — прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

### 15.1. Сущность и методы гравиметрического анализа

Гравиметрический анализ основан на точном взвешивании определяемого компонента (иона, молекулы и других частиц), выделенного из анализируемого объекта тем или иным способом. В зависимости от способа выделения определяемого компонента из пробы в гравиметрии различают следующие методы.

**Метод отгонки.** Он заключается в том, что определяемый компонент выделяют в виде газообразного вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод). В агрохимическом анализе метод отгонки используют при определении влажности зерна, почвы, растительного материала, содержания сухого вещества, клетчатки.

В ходе определения влажности выделяют следующие операции:

- 1) отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу (измельчение);
- 2) подготовка бюксов к анализу: высушивание их до постоянной массы в сушильном шкафу при  $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 3) взятие навески (3—5 г);
- 4) высушивание бюксов с навеской в сушильном шкафу при  $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (приблизительно 5 ч);
- 5) охлаждение бюксов в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивание;

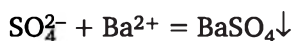
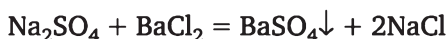
б) повторное высушивание бюксов с навеской до постоянной массы (приблизительно 2 ч);

7) вычисление массовой доли воды (влажности) по формуле

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100 \%, \quad (15.1)$$

где  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  — массовая доля воды в навеске образца, %;  $m_{\text{в}}$  — масса испарившейся воды, г;  $m_{\text{н}}$  — масса навески до высушивания, г.

**Метод осаждения.** Основан на выделении определяемого компонента из анализируемой пробы в виде малорастворимого соединения. Например, при определении содержания сульфат-ионов в воде их выделяют из воды действием хлорида бария:



В ходе гравиметрического определения методом осаждения проводят следующие операции:

- 1) отбор средней пробы вещества и подготовку ее к анализу;
- 2) взятие навески;
- 3) растворение;
- 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
- 5) фильтрование;
- 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания);
- 7) высушивание и прокаливание осадка;
- 8) взвешивание;
- 9) вычисление результатов анализа.

Успешное выполнение определения требует помимо теоретических знаний хорошего владения техникой отдельных операций.

## 15.2. Подготовка вещества к количественному анализу

**Отбор средней пробы.** Способы отбора средних проб зависят от особенностей анализируемого материала и цели определения. В производственных условиях весьма важно определить средний химический состав большой партии неоднородных материалов (удобрения, ядохимикаты, почвы, руды и т. п.). При этом подготовка вещества к анализу сводится к правильному отбору так называемой средней пробы. Наиболее сложен отбор средних проб твердого природного сырья с сильно выраженной неоднородностью. Правила отбора средних проб различных материалов предусмотрены государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из боль-

шого числа мелких порций (точечные пробы), взятых в разных местах анализируемого материала. Благодаря этому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Самый тщательный анализ неправильно отобранных проб дает ошибочные результаты. Особенности пробоотбора описаны в гл. 3.

*Первичная средняя проба*, отобранная тем или иным способом, еще непригодна для анализа. Обычно она слишком велика (от одного до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300 г). Для сокращения пробы пользуются так называемым *квартованием*. Весь измельченный материал перемешивают, рассыпают ровным слоем в виде квадрата (или круга), делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных соединяют вместе. Операцию квартования повторяют многократно. Из полученного таким образом однородного материала берут навески для анализа.

**Перекристаллизация.** В условиях исследовательской лаборатории часто требуется найти содержание какого-нибудь элемента в соединении (например, содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Здесь подготовка вещества к анализу состоит в очистке его от примесей и обычно осуществляется перекристаллизацией.

Перекристаллизация служит для удаления примесей только из кристаллических веществ, например из солей. Подготавливаемое к анализу вещество растворяют в минимальном количестве воды, нагретой до 90—95 °С. Горячий насыщенный раствор фильтруют для отделения нерастворимых частиц. Фильтрат собирают в сосуд, охлаждаемый снегом или ледяной водой. При этом очищаемая соль выкристаллизовывается, а примеси остаются в растворе, так как по отношению к ним он ненасыщен. Кристаллы соли отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат между листами фильтровальной бумаги. При необходимости перекристаллизацию повторяют.

### 15.3. Выбор величины навески

*Навеской* называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. Как правило, чем больше навеска, тем выше и относительная точность определения. Однако работа с большой навеской имеет свои отрицательные стороны: получающийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени. Наоборот, при слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, неизбежные при анализе, значительно снижают точность определения. Таким образом, выбор величины навески анализируемого вещества определяется массой осадка, наиболее удобной в работе. Например, на бумажном фильтре диаметром

7 см можно легко отфильтровать 0,5 г кристаллического сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ , но с такой же массой аморфных, студенистых осадков гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  работать чрезвычайно трудно.

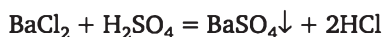
Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1—0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

### Пример

Какую навеску хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для определения содержания в нем бария?

Исходные данные: формула осадка  $\text{BaSO}_4$ ; норма кристаллического осадка 0,5 г.

Решение. Составим уравнение реакции и используем понятие «количество вещества ( $n$ )»:



Из уравнения реакции следует:

1 моль хлорида бария образует 1 моль  $\text{BaSO}_4$ . Зная количество вещества ( $n$ ), легко найти массу его по формуле

$$m = nM,$$

где  $M$  — молярная масса, г/моль.

Количество вещества хлорида бария будет равно количеству вещества сульфата бария. Вычислим количество вещества  $\text{BaSO}_4$ :

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}; \quad n(\text{BaSO}_4) = \frac{0,5 \text{ г}}{233,43 \text{ г/моль}} = 0,00214 \text{ моль}.$$

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}),$$

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,00214 \text{ моль} \cdot 244,31 \text{ г/моль} = 0,5228 \text{ г}.$$

Итак, для анализа следует взять 0,5—0,6 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Иногда, выбирая навеску, учитывают необходимую точность определения и возможные потери из-за растворимости осадка.

Выбор навески зависит еще от метода, с помощью которого будет выполняться определение (макро-, полумикро- или микроанализ). Мы рассмотрели случай выбора навески при макроанализе.

При определениях, не связанных с получением осадка, например при изучении влажности или зольности различных материалов, допустимы навески в 1,0—2,0 г, а иногда и больше.

Поскольку взвешивание на аналитических весах довольно длительно, приблизительную навеску исследуемого вещества берут сначала на теххимических весах, а затем точно взвешивают на аналитических. Навески порошкообразных веществ удобно брать в маленькой

пробирке с пробкой. На часовом стекле взвешивают только те вещества, которые не выделяют паров и не поглощают составных частей воздуха. В противном случае вещество взвешивают в специальном стаканчике — бюксе.

Техника взятия навески различна. В одних случаях точно взвешивают часовое стекло, помещают на него приблизительно необходимую массу вещества и снова взвешивают. По разности двух взвешиваний находят величину навески.

В других случаях помещают на часовое стекло (в пробирку или в бюкс) массу вещества, достаточную для взятия нескольких навесок, и взвешивают. Затем отсыпают порцию вещества в стакан и снова взвешивают стекло с остатком вещества. Разность между первым и вторым взвешиванием дает величину навески. Последний способ удобен, когда требуется взять несколько навесок анализируемого вещества подряд.

## 15.4. Растворение анализируемого вещества

Теоретические основы растворения веществ приводились в курсе неорганической химии и при изучении качественного анализа, поэтому рассмотрим здесь только вопросы, относящиеся непосредственно к гравиметрическому анализу.

Для растворения навеску анализируемого вещества переносят (т. е. осторожно пересыпают) в чистый химический стакан нужного объема. Подходящий растворитель подбирают заранее, делая пробы с отдельными порциями вещества. Если предварительной пробой было установлено, что анализируемое вещество растворимо в воде, то навеску растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды. При необходимости содержимое стакана нагревают, накрыв стакан часовым стеклом и не допуская кипения раствора.

Если исследуемое вещество нерастворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусной, хлороводородной, серной, азотной) или царской водки. Объем кислоты, необходимый для растворения, вычисляют (с учетом ее концентрации) по уравнению реакции. Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например,  $\text{CaCO}_3$  следует растворять в хлороводородной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция. Навески растворяют в кислоте осторожно, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) увлекают с собой капельки раствора.

Приготовленный тем или иным способом раствор нередко приходится еще дополнительно готовить к анализу: упарить, нейтрализовать избыток кислоты, связать или удалить ионы, мешающие определению. Пробы труднорастворимых неорганических веществ разлагают

«мокрым» (действием кислот) или «сухим» (сплавлением с карбонатом натрия, щелочами и другими плавнями) способами. Обычно пробы кремнекислоты, горных пород и силикатов разлагают плавиковой кислотой. Обработка труднорастворимых веществ кислотами связана с окислительно-восстановительными процессами.

В агрохимических лабораториях чаще разрушают пробы органических веществ. Для такой «минерализации» также используют «мокрые» и «сухие» способы. К «мокрым» способам относятся: обработка пробы концентрированной серной кислотой в присутствии катализаторов (или без них) и при кипячении — *метод Кьельдаля*; смесью серной и азотной кислот — *метод Дениже*; дымящей азотной кислотой при нагревании в запаянной трубке — *метод Кариуса*; пероксидом водорода, перманганатом калия и другими окислителями.

Из «сухих» способов распространены: прокаливание в муфельной печи при 500—550 °С (с последующим анализом золы); сжигание в токе кислорода; окисление в закрытом сосуде пероксидом натрия; сплавление с окисляющими щелочными плавнями (смесью гидроксида натрия и нитрата калия). Основные способы пробоподготовки изложены ранее в гл. 3.

## 15.5. Выбор осадителя

Осаждение считают важнейшей операцией гравиметрического анализа. При выполнении ее необходимо правильно выбрать осадитель, рассчитать его объем, соблюсти определенные условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

Осадитель выбирают, исходя из требований, предъявляемых к осадку.

1. Получающийся осадок (так называемая *осаждаемая форма*) должен прежде всего обладать как можно меньшей растворимостью в воде. Например, ион  $\text{Ba}^{2+}$  образует несколько малорастворимых солей: карбонат, оксалат, хромат и сульфат. Произведения растворимости их:  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  —  $1,6 \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{BaCrO}_4$  —  $2,4 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{BaCO}_3$  —  $8,0 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{BaSO}_4$  —  $1,1 \cdot 10^{-10}$ . Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы  $\text{Ba}^{2+}$  следует осаждать в виде сульфата  $\text{BaSO}_4$ , имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

2. Получаемый осадок должен легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей. Эти свойства наиболее характерны для крупнокристаллических осадков.

3. Осаждаемая форма должна при прокаливании полностью превращаться в *гравиметрическую форму* (состав осадка после прокаливания). Состав ее должен точно соответствовать определенной химической формуле, иначе невозможно провести вычисление результатов анализа. Например, осадок гидроксида железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в результате прокаливания полностью переходит в оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Послед-



ний и называют гравиметрической формой и именно его взвешивают в конце анализа. Подобно этому при определении алюминия осаждаемая форма — гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — превращается после прокаливания в гравиметрическую — оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Гравиметрическая форма не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров воды и оксида углерода(IV) или вследствие частичного разложения. Для точности определения желательно также, чтобы гравиметрическая форма имела возможно большую молярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле. При этом погрешности определения (ошибки взвешивания, потери при перенесении осадка на фильтр и т. п.) меньше сказываются на результате анализа.

Например, хром определяют гравиметрически в виде оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (молярная масса 152) и в виде хромата  $\text{BaCrO}_4$  (молярная масса 253,3 г/моль). Потеря 1 мг осадка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дает при пересчете на хром ошибку в 0,7 мг, а потеря 1 мг осадка  $\text{BaCrO}_4$  вызывает при вычислении содержания хрома ошибку только в 0,2 мг. Следовательно, одинаковая по абсолютной величине погрешность определения дает меньшую ошибку в случае гравиметрической формы с большей молярной массой.

5. Кроме всех этих требований, предъявляемых к осадку при выборе осадителя, учитывают летучесть последнего. В качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество; если примеси его не будут полностью удалены из осадка промыванием, то они улетучатся при последующем прокаливании. Например, для осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  в виде сульфата бария пользуются серной кислотой, а не ее растворимыми солями ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), так как кислота более летуча. По тем же соображениям ион  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают из раствора действием летучего аммиака, а не  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .

6. Выбираемый осадитель должен обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону. В противном случае приходится предварительно удалять ионы, мешающие определению. Такая селективность особенно характерна для органических реагентов, находящихся применение не только в качественном, но и в количественном анализе.

**Расчет объема осадителя.** Необходимый объем осадителя вычисляют исходя из содержания осаждаемого иона в растворе, а следовательно, и из величины навески анализируемого вещества.

### Пример

Для количественного определения  $\text{Ba}^{2+}$  растворили навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,5228 г. Какой объем 2 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ?

**Решение.** Молярная концентрация эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c_{\text{эк}}$ ) и объем раствора  $V_p$  связаны соотношением

$$c_{\text{эк}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_p},$$

где  $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$  — масса вещества, г;  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалентов вещества, г/моль;  $V_p$  — объем раствора, л.

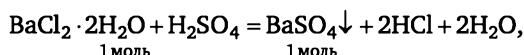
Объем раствора серной кислоты, необходимый для осаждения, можно рассчитать по формуле

$$V_p = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Молярная масса эквивалентов серной кислоты равна

$$M_{\text{эк}} = 98 : 2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Массу кислоты, необходимой для осаждения, вычислим, используя понятие о количестве вещества ( $n$ ). Из уравнения реакции очевидно, что 1 моль хлорида бария взаимодействует с 1 моль серной кислоты:



или 244,31 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с 98 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

0,5228 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Масса серной кислоты, необходимая для осаждения, равна

$$x = \frac{0,5228 \cdot 98}{244,31} = 0,2097 \text{ г}.$$

Рассчитаем объем серной кислоты:

$$V_p = \frac{0,2097}{49 \cdot 2} = 0,00214 \text{ л, или } V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,14 \text{ мл}.$$

Для полного осаждения ионов бария необходимо взять полуторный избыток осадителя:  $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,14 \text{ мл} \cdot 1,5 = 3,21 \text{ мл}$ .

---

Добавление большего избытка осадителя может повысить растворимость осадка (причины рассматривались ранее). Таким образом, для практически полного осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  достаточно полуторного избытка осадителя  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 15.6. Условия осаждения веществ

**Осаждение кристаллических веществ.** При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и их дальнейший рост. Если осадок получится слишком мелкозернистым, он будет частично проходить через поры фильтра, а это вызовет потери определяемого элемента. Кроме того, мелкозернистые осадки забивают поры фильтров и замедляют процесс фильтрования. Поэтому, осаждая кристаллические вещества, заботятся о том, чтобы получить достаточно крупные кристаллы. Следовательно, надо по возможности уменьшить число центров кристаллизации и уси-

лить рост уже образовавшихся кристаллов. Для достижения этих целей необходимо соблюдать следующие условия.

1. Раствор должен быть менее пересыщенным по отношению к осаждаемому соединению.

2. Осадок следует оставить стоять на несколько часов для созревания. При созревании мелкие кристаллы растворяются, и за их счет растут крупные (рис. 15.1). Поскольку крупные кристаллы имеют меньшую поверхность, соосаждение примесей уменьшается.

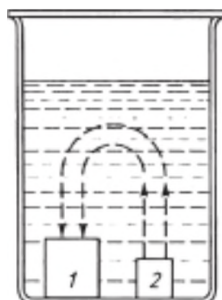


Рис. 15.1. Схема процесса созревания осадка:

1 — крупные кристаллы; 2 — мелкие кристаллы

3. Стакан с осадком обычно оставляют в теплом месте, например на горячей водяной бане. Повышение температуры ускоряет движение ионов в растворе и содействует более быстрому созреванию осадка.

Условия осаждения кристаллических веществ приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Условия осаждения кристаллических веществ

Условия осаждения	Достижимый эффект
Осаждение ведут из достаточно разбавленного исследуемого раствора разбавленным раствором осадителя	Выпадение осадка замедляется, что способствует образованию крупных кристаллов; уменьшается соосаждение примесей
Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой	Капли раствора осадителя разбавляются большим объемом анализируемого раствора, вследствие чего предотвращаются местные пересыщения; осадок увлекает меньше примесей осадителя
Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	При повышении температуры выпадение осадка замедляется, что также способствует образованию крупных кристаллов

**Условия осаждения аморфных осадков.** Аморфные осадки многих веществ обладают свойством переходить в коллоидное состояние (явление *пептизации*). В таком состоянии вещества легко проходят через фильтр, что приводит к потере значительной части определяемого элемента. Поэтому при осаждении аморфных веществ главная

задача состоит в том, чтобы предотвратить образование коллоидных систем. Условия осаждения аморфных осадков, например гидроксидов железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

**Условия осаждения аморфных веществ**

Условия осаждения	Достижимый эффект
Присутствие электролита-коагулятора	Предотвращение пептизации
Нагрев анализируемого раствора и раствора осадителя	Предотвращение пептизации, уменьшение адсорбции примесей
Осаждение из достаточно концентрированного исследуемого раствора концентрированным раствором осадителя	Получение осадка небольшого объема и уменьшение адсорбции на его поверхности примесей

Аморфные осадки нельзя оставлять стоять более чем несколько минут, так как сильное уплотнение их затрудняет последующее отмывание примесей. Кроме того, при стоянии увеличивается количество примесей, адсорбированных большой поверхностью аморфного осадка. Поэтому аморфные осадки отфильтровывают сейчас же после осаждения и кратковременного отстаивания.

**Проба на полноту осаждения.** Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения иона. Для этого по стенке стакана прибавляют еще 2—3 капли раствора осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появится легкая муть, то полнота осаждения не достигнута. В таком случае к жидкости добавляют еще несколько миллилитров осадителя, перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают и оставляют стоять для «созревания» осадка. Иногда пробу на полноту осаждения приходится повторять несколько раз. Ее рекомендуется сделать и перед фильтрованием.

## 15.7. Фильтрование

Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Тщательность выполнения этой операции сказывается на точности определений.

В гравиметрическом анализе применяют не обычную фильтровальную бумагу, а так называемые *беззольные фильтры*. В процессе изготовления их промывают кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) и таким образом удаляют большую часть минеральных веществ. Масса зола, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает настолько мала, что ею пренебрегают. Обычно массу зола от фильтра того или иного размера указывают на обложке пачки. Если она превышает 0,0002 г, т. е. больше предела чувствительности аналитических весов, то ее вычитают из массы прокаленного осадка. Промышленность выпускает беззольные фильтры нескольких сортов, различающиеся по диаметру

(6, 7, 9 и 11 см). В зависимости от плотности бумаги пачка каждого сорта снабжена лентой или текстом на коробке определенного цвета.

*Черная (или красная) лента* характерна для наименее плотных, т. е. быстрофильтрующих и крупнопористых, фильтров; их используют для отделения аморфных осадков гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.

*Белая лента* отличает фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства кристаллических осадков.

*Синей лентой* снабжены фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; применяют их для отделения мелкокристаллических осадков, например сульфата бария и оксалата кальция.

Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности и наиболее подходящего размера. При этом руководствуются не объемом фильтруемой жидкости, а массой отделяемого осадка. Осадок должен заполнить не более половины объема фильтра, иначе возникнут затруднения с его промыванием. Для фильтрования подбирают стеклянную воронку с углом  $60^\circ$  и такого размера, чтобы фильтр не доходил до верхнего края ее на 5—10 мм. Круглый фильтр сначала перегибают по диаметру пополам, затем еще раз складывают вдвое (рис. 15.2). Затем фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой. Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр сильно замедляет фильтрование.



Рис. 15.2. Складывание беззольного фильтра

Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нее стакан для собирания фильтрата. Во избежание разбрызгивания жидкости скошенный конец воронки должен касаться внутренней стенки стакана. Далее приступают к так называемой *декантации*, т. е. осторожно сливают отстоявшуюся жидкость с осадка, стараясь не взмутить его, чтобы поры фильтра подольше не забивались твердыми частицами и фильтрование происходило быстрее. Жидкость сливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно (рис. 15.3); нижний конец ее должен находиться примерно на середине боковой поверхности фильтра, но не касаться его.

По мере наполнения фильтра палочку вместе со стаканом поднимают. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самых краев; уровень ее должен быть ниже края бумаги на 3—5 мм. Убирая стакан, ведут носиком его вверх по палочке так, чтобы последняя капля не стекала на наружную поверхность. Наполнив фильтр, палочку возвращают в стакан, стараясь не взмутить осадка. Чтобы исключить потерю частиц осадка, находящихся на самой палочке, следует дер-

жать ее только в стакане или над фильтром (при декантации); на стол класть палочку нельзя.

Фильтрование декантацией продолжают до тех пор, пока еще удастся сливать жидкость с осадка. Когда же вся она декантирована, приступают к промыванию осадка, оставшегося в стакане. Кроме бумажных фильтров в гравиметрии применяют также стеклянные фильтрующие тигли и воронки (рис. 15.4).

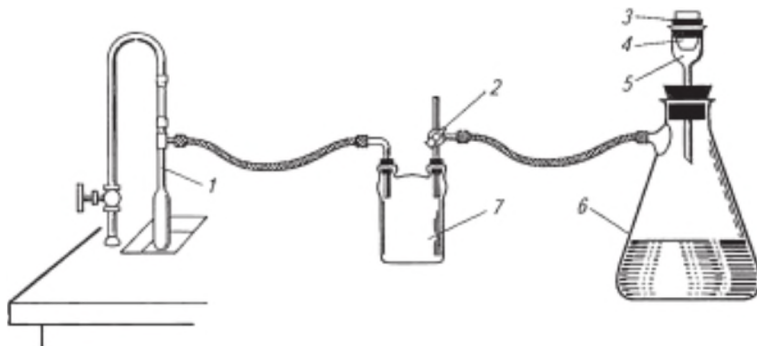


**Рис. 15.3. Фильтрование через бумажный фильтр**



**Рис. 15.4. Стеклянные фильтрующие тигли и воронки**

Они снабжены впаянной внутрь стеклянной пористой пластинкой, которая служит фильтрующим слоем. Существует несколько сортов фильтрующих тиглей (от № 1 до № 4) с различными размерами пор. Фильтруют через них при пониженном давлении (разрежении) с помощью вакуум-насоса (рис. 15.5). Фильтрующие тигли очень удобны для отделения кристаллических осадков. Студенистые же осадки типа гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  закупоривают их поры, и фильтрование прекращается.



**Рис. 15.5. Фильтрование через стеклянный фильтрующий тигель:**  
1 — вакуум-насос; 2 — кран; 3 — резиновая прокладка; 4 — фильтрующий тигель; 5 — специальная воронка; 6 — колба для отсасывания;  
7 — предохранительная склянка



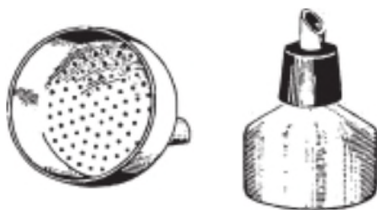


Рис. 15.6. Фарфоровые воронки

Иногда для фильтрования используют фарфоровую воронку Бюхнера (рис. 15.6), на дно которой помещают бумажный фильтр. Через нее фильтруют также при помощи вакуум-насоса.

## 15.8. Соосаждение

Осадок увлекает с собой из раствора посторонние вещества. Это явление, называемое *соосаждением*, служит одной из серьезных причин, вызывающих погрешности при выполнении анализа методом осаждения. Соосаждение происходит в результате различных процессов. Существует четыре основных вида соосаждения.

**Окклюзия** — процесс захвата примесей микрокомпонентов внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Удаление окклюзированных примесей из осадка представляет трудную задачу.

**Изоморфное соосаждение** — процесс образования смешанных кристаллов ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, так как эти вещества изоморфны.

**Соосаждение с образованием химических соединений** между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями также довольно распространено. Если осаждают из раствора ионы  $Ba^{2+}$  действием серной кислоты, то вместе с ними соосаждаются примеси  $Fe^{3+}$  в виде комплексного сульфата  $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$ . В таких случаях необходимо предварительное удаление примесей из раствора. Так, перед осаждением ионов  $Ba^{2+}$  примеси  $Fe^{3+}$  приходится осажждать гидроксидом аммония и отфильтровывать гидроксид железа.

Иногда для удаления примесей используют так называемое *переосаждение*. Например, осадок оксалата кальция  $CaC_2O_4$ , содержащий примеси оксалата магния  $MgC_2O_4$ , растворяют в хлороводородной кислоте, нейтрализуют раствор и переосаждают ион  $Ca^{2+}$ , т. е. повторяют осаждение его оксалатом аммония. Поскольку переосаждение происходит при значительно меньшей концентрации ионов  $Mg^{2+}$ , чем в первый раз, осадок  $CaC_2O_4$  оказывается практически свободным от примесей  $MgC_2O_4$ .

**Соосаждение в результате адсорбции примесей на поверхности осадка** особенно часто встречается при осаждении аморфных веществ

(гидроксидов железа и алюминия, кремниевой кислоты и т. п.). Но адсорбция — это обратимый процесс. При длительном промывании осадка жидкостью поглощенные им примеси могут быть десорбированы, вымыты и удалены. Десорбции содействует также применение горячей промывной жидкости. Задача промывания и состоит в удалении посторонних примесей, адсорбированных осадком из раствора. Иногда осаждаемое вещество увлекает примеси из раствора в результате сочетания нескольких видов соосаждения (адсорбционная окклюзия, химическая окклюзия и т. п.).

Для удаления осажденных примесей в результате адсорбции осадки промывают различными промывными растворами.

**Промывание осадка.** При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.

**Промывание разбавленным раствором осадителя.** При промывании большинства осадков дистиллированной водой возможно частичное их растворение, приводящее к потере осажденного вещества. Во избежание потерь такие осадки промывают разбавленным раствором осадителя. Например, осадок оксалата кальция, заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя, т. е. оксалата аммония.

**Промывание раствором электролита-коагулятора.** Если осажденное вещество склонно к пептизации, то возможна потеря его в результате прохождения коллоида через фильтр. Чтобы этого избежать, такой осадок промывают разбавленным раствором электролита-коагулятора, препятствующего пептизации. Электролитами-коагуляторами обычно служат летучие вещества, легко удаляющиеся при последующем прокаливании осадка. Так, аморфные осадки гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  промывают разбавленным раствором нитрата аммония.

**Промывание дистиллированной водой.** Промывание водой возможно только в тех немногих случаях, когда промываемый осадок практически не растворяется в воде, не пептизируется и не гидролизуются. Например, осадок сульфата бария промывают на фильтре дистиллированной водой. Когда повышение температуры не увеличивает потери осажденного вещества, используют не холодную, а горячую промывную жидкость, так как нагревание ускоряет десорбцию примесей. Промывание производят сначала декантацией, т. е. приливают в стакан с осадком 15—20 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают, дают осадку осесть и возможно полнее сливают жидкость по палочке на фильтр. При таком способе отмывание примесей значительно ускоряется.

Допустим, что в стакане над осадком находится 20 мл жидкости, содержащей 0,1 г растворенных примесей. При декантации 18 мл жидкости сливают на фильтр и только 2 мл, т. е. 1/10 первоначального объема, остается в стакане. При этом уже после первой декантации в рас-

творе над осадком останется не 0,1 г примесей, а  $0,1 : 10 = 0,01$  г. Это количество распределится в 20 мл прибавляемой новой порции промывной жидкости, а при повторной декантации содержание примесей уменьшится еще в 10 раз и составит  $0,01 : 10 = 0,001$  г. При третьей декантации удаляемых примесей останется только  $0,001 : 10 = 0,0001$  г. Казалось бы, трехкратная декантация обеспечивает достаточно полное удаление растворенных примесей. В действительности промывать приходится больше, так как примеси могут удерживаться в осадке за счет адсорбции. При промывании декантацией, которое выполняют 3—4 раза, поры фильтра не забиваются частицами осадка.

Затем осадок количественно, без потерь, переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке. **Выполняя эту операцию, нельзя терять ни одной капли жидкости!** Пользуясь промывалкой, многократно обмывают стенки стакана небольшими порциями промывной жидкости и каждый раз сливают ее на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, сначала тщательно оттирают резиновым наконечником палочки, смывают на фильтр, а затем следы осадка снимают кусочком беззольного фильтра, который помещают в ту же воронку. Стеклянную палочку также обтирают кусочком фильтра и помещают его в воронку с осадком.

Когда ни в стакане, ни на палочке не остается частиц осажденного вещества, приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывают его многократно небольшими порциями жидкости, которой всякий раз дают полностью стечь. Это обеспечивает более быстрое удаление примесей, чем в случае больших порций жидкости. Попутно осадок смывают в нижнюю часть фильтра. Повторив промывание 4—5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей. Для этого собирают из воронки в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом.

Например, выполняя пробу на полноту удаления  $\text{Cl}^-$  из осадка  $\text{BaSO}_4$ , берут 1—2 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают. Фильтрат при гравиметрических определениях обычно не анализируют и отбрасывают, если он совершенно прозрачен, т. е. не содержит частиц осадка.

Фильтрование и промывание осадка следует выполнять на одном и том же занятии; отфильтрованный осадок сильно высыхает при хранении и не поддается промыванию.

## 15.9. Высушивание и прокаливание осадка

Отфильтрованный и промытый осадок еще содержит влагу; обычно его высушивают и прокаливают. Эти операции позволяют получить вещество со строго определенным химическим составом.

**Высушивание осадка.** Осадок высушивают вместе с фильтром. Воронку с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги. Ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, лишнюю бумагу удаляют. Получается бумажная крышечка, плотно сидящая на воронке и защищающая осадок от пыли. После этого воронку с осадком следует поместить на 20—30 мин в сушильный шкаф, имеющий полки с круглыми отверстиями. В одно из них и вставляют воронку. Температуру в шкафу поддерживают не выше 90—105 °С, при более сильном нагреве фильтр обугливается и распадается. Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях различных размеров (рис. 15.7). Только в некоторых случаях (например, при сплавлении вещества с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или щелочами) их заменяют платиновыми.



Рис. 15.7. Тигли фарфоровые

Прежде чем приступить к прокаливанию, необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокалывают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться. Прокалывают тигли в электрической муфельной печи, в тигельной печи или на газовой горелке, но обязательно при тех же температурных условиях, при которых предполагается прокалывать осадок. О температуре прокалывания (°С) ориентировочно судят по цвету каления муфельной (тигельной) печи:

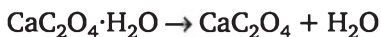
Начало темно-красного каления .....	525
Темно-красное каление .....	700
Светло-красное каление .....	900—1000
Светло-оранжевое каление .....	1200
Белое каление .....	1300
Ослепительно белое каление .....	1400—1500

Предназначенный для прокалывания тигель берут тигельными щипцами за край и помещают в муфельную печь. После 25—30 мин прокалывания его вынимают из печи, дают остыть на листе асбеста (или на гранитной плитке) и переносят в эксикатор. Последний закрывают крышкой спустя 1—2 мин; иначе при охлаждении в эксикаторе создается разрежение и крышку будет трудно открыть. Затем эксикатор относят в весовую комнату и оставляют на 15—20 мин, чтобы тигель принял температуру весов и взвешивание было правильным.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание.

Если результат последнего взвешивания будет отличаться от предыдущего не более чем на  $\pm 0,0002$  г, считают, что тигель доведен до постоянной массы, т. е. подготовлен для прокаливания осадка. В противном случае тигель прокаливают, охлаждают и взвешивают еще раз. Результаты взвешиваний записывают в лабораторный журнал.

**Прокаливание осадка.** Кристаллизационная вода, которую может содержать даже высушенный осадок, должна быть полностью удалена прокаливанием. Кроме того, при прокаливании нередко происходит химическое разложение вещества. Например, оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получаемый при осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  оксалатом аммония, уже при высушивании теряет кристаллизационную воду:



При слабом прокаливании он выделяет оксид углерода(II) и превращается в карбонат кальция:



Наконец, при сильном прокаливании карбонат кальция разлагается с образованием оксида углерода(IV) и оксида кальция:



Оксид кальция — гравиметрическая форма осадка. По массе оксида кальция вычисляют содержание кальция в исследуемом растворе. Температура и продолжительность прокаливания осадков могут быть различными. В самой технике прокаливания различают два случая.

**1. Прокаливание осадка без отделения фильтра.** Этот способ используют, когда прокаливаемый осадок не взаимодействует с углеродом обуглившегося фильтра. Так, без удаления фильтра прокаливают осадки оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и некоторые другие.

Фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы, ставят на глянцевую (лучше черную) бумагу. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, свертывают, как показано на рисунке 15.8. После этого аккуратно укладывают его в тигель. Если при внимательном осмотре на воронке обнаруживают следы осадка, то ее внутреннюю поверхность тщательно вытирают кусочком беззольного фильтра, который помещают в тот же тигель. Наконец, крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при свертывании фильтра, также стряхивают в тигель.



Рис. 15.8. Свертывание фильтра с осадком



Затем тигель ставят на электрическую плитку и осторожно озолют (сжигают) фильтр. Иногда вместо этого тигель вставляют в фарфоровый треугольник на кольце штатива и нагревают на небольшом пламени горелки. Желательно, чтобы фильтр медленно обуглился и истлел, не вспыхивая, так как горение приводит к потере мельчайших частиц осадка. Если он все-таки загорится, то пламя ни в коем случае не задувают, а только перестают нагревать и ждут, когда горение прекратится. Закончив озоление фильтра, переносят тигель в муфельную печь и прокаливают 25—30 мин. Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают и записывают значение его массы в лабораторный журнал. Повторяют прокаливание (15—20 мин), охлаждение и взвешивание до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса тигля с осадком.

**2. Прокаливание осадка с отделением фильтра.** К этому способу прибегают, когда осадок при обугливании фильтра может химически взаимодействовать с углеродом (восстанавливаться). Например, осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$  восстанавливается углеродом до свободного серебра; прокаливать его вместе с фильтром нельзя.

Хорошо высушенный осадок возможно полнее высыпают из фильтра на глянцевую бумагу и накрывают химическим стаканом (или опрокинутой воронкой), чтобы предотвратить потери. Фильтр с оставшимися на нем частицами осадка укладывают в тигель (доведенный до постоянной массы), сжигают и прокаливают. К прокаленному остатку в том же тигле присоединяют ранее отделенный осадок. После этого содержимое тигля прокаливают до постоянной массы. Если осадок отфильтровывают с помощью стеклянного тигля, то вместо прокаливания прибегают к высушиванию до постоянной массы. Разумеется, фильтрующий тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы при той же температуре. Если в ходе анализа будет допущена непоправимая ошибка (например, потеряна часть осадка, пролита часть раствора с осадком и т. п.), то определение следует начать снова, не расходуя время на получение заведомо неверного результата.

## 15.10. Вычисления в гравиметрическом анализе

Ранее были рассмотрены сравнительно простые вычисления: расчет величины навески, объема осадителя, нахождение относительной ошибки определения. Вычисление результатов анализа также не отличается сложностью. Обычно результаты гравиметрических определений выражают в массовых долях (процентах). Для этого нужно знать величину навески анализируемого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу.

Гравиметрические определения преследуют различные цели. В одних случаях необходимо определить содержание элемента в хими-



чески чистом веществе, например содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В других случаях требуется найти содержание основного компонента в каком-нибудь техническом продукте или вообще в веществе, имеющем примеси. Например, приходится определять содержание хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в товарном образце хлорида бария. Техника определений в обоих случаях может оставаться одинаковой, но вычисления при этом различны. Рассмотрим ход вычислений на примерах.

### Пример 1

Определите массовую долю (в процентах) чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образце технического хлорида бария. Навеска составляет 0,5956 г. Масса осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  после прокаливании 0,4646 г.

*Решение.* Используя понятие о количестве вещества ( $n$ ), имеем

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{0,4646 \text{ г}}{233,40 \text{ г/моль}} = 0,0019 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции (см. (15.3)) очевидно, что 1 моль  $\text{BaSO}_4$  получается из 1 моль  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,00199 \text{ моль} \cdot 244,30 \text{ г/моль} = 0,4862 \text{ г.}$$

Массовая доля ( $\omega$ )  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в техническом хлориде бария равна

$$\omega(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{навески})} = \frac{0,4862}{0,5956} = 0,8163 \text{ (81,63 \%)}.$$

Технический хлорид бария содержит массовую долю чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  81,63 %.

### Пример 2

Определите массовую долю (в процентах) бария в образце хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Навеска чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  после прокаливании 0,4644 г.

*Решение.*

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = 0,4644 \text{ г} : 233,40 \text{ г/моль} = 0,00199 \text{ моль.}$$

Так как 1 моль  $\text{BaSO}_4$  содержит 1 моль бария, то

$$m(\text{Ba}) = n(\text{Ba}) \cdot M(\text{Ba}) = 0,00199 \text{ моль} \cdot 137,33 \text{ г/моль} = 0,2733 \text{ г.}$$

Затем находим массовую долю бария в навеске  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$$\omega(\text{Ba}) = \frac{m(\text{Ba})}{m(\text{навески})} = 0,2733 : 0,4872 = 0,5610 \text{ (56,10 \%)}.$$

Следовательно,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит массовую долю бария 56,10 %.

**Фактор пересчета.** Нередко для вычислений в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета, называемые также аналитическими факторами. Фактор пересчета (Ф) представляет собой отношение молярной массы определяемого вещества к молярной массе вещества, находящегося в осадке (гравиметрическая форма):

$$\Phi = \frac{M(\text{определяемого вещества}) \cdot \nu}{M(\text{вещества, находящегося в остатке})}, \quad (15.2)$$

где  $\nu$  — число атомов определяемого элемента в гравиметрической форме.

Фактор пересчета показывает, сколько граммов определяемого вещества содержит 1 г осадка. В конкретных случаях факторы пересчета находят по следующей схеме:

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Фактор пересчета (Ф)	Значение Ф
Ba	BaSO <sub>4</sub>	$M_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4}$	0,5884
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2M_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0,6994
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2M_{\text{FeO}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0,8998
MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$2M_{\text{MgO}} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$	0,3623

При определении бария взвешиванием в виде BaSO<sub>4</sub> фактор пересчета  $\Phi = M(\text{Ba}) / M(\text{BaSO}_4) = 137,33 : 233,40 = 0,5884$ .

Пользуясь факторами пересчета, делают вычисления по готовым формулам. Например, чтобы вычислить содержание элемента (или другой составной части) в сложном веществе, используют формулу

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{ос}} \Phi}{m_{\text{н}}} \cdot 100\%, \quad (15.3)$$

где  $m_{\text{ос}}$  — масса полученного осадка, г;  $\Phi$  — фактор пересчета;  $m_{\text{н}}$  — навеска исследуемого вещества, г.

По этой формуле можно рассчитать массовую долю (%) бария в BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (см. пример 2):

$$\omega(\text{Ba})\% = \frac{m_{\text{ос}} \Phi}{m_{\text{н}}} \cdot 100 = (0,4644 \cdot 0,5884 : 0,4872) \cdot 100 = 56,09\%.$$

В практике технического и сельскохозяйственного анализа вычисления, как правило, производят по готовым формулам.

Большое значение имеют записи в лабораторном журнале. Они являются документом, подтверждающим выполнение анализа. Поэтому количественное определение кратко оформляют непосредственно на занятии. В журнал записывают дату, название анализа, методику определения (со ссылкой на учебник), данные всех взвешиваний или других измерений, вычисление результата.

## 15.11. Лабораторные работы по гравиметрии

### Работа 15.11.1. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах

Содержание кристаллизационной воды определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи ее с основным веществом. Так, щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сушат при температуре 110—112 °С; хлорид бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — при 120—125 °С; медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — при 140—150 °С; алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — около 230 °С; соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — около 270 °С, а глауберову соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — даже при температуре выше 300 °С.

Вещество, предназначенное для определения кристаллизационной воды, должно быть воздушно-сухим. Иначе вместе с кристаллизационной будет определена и гигроскопическая, т. е. адсорбционная, вода. Иногда гигроскопическая и кристаллизационная вода удаляются из вещества при одной и той же температуре, тогда для их раздельного определения применяют специальные методы.

Рассмотрим методику определения кристаллизационной воды на примере хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Ход определения.** 1. *Взятие навески.* Чистый бюкс помещают в сушильный шкаф с температурой 120—125 °С. При этом бюкс не закрывают крышкой, а укладывают ее сверху на ребро (если бюкс закрыть, то внутри него останется влага). Через 45—60 мин бюкс (не закрывая его) переносят с помощью тигельных щипцов в эксикатор. Спустя 15—20 мин, когда бюкс остынет до температуры аналитических весов, взвешивают его и записывают результат в лабораторный журнал.

Повторяют высушивание бюкса еще 1—2 раза по 30 мин, чтобы довести его до постоянной массы: результаты двух последних взвешиваний должны различаться между собой не более чем на 0,0002 г.

В подготовленный таким образом бюкс помещают 1—3 г свежеперекристаллизованного воздушно-сухого хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , быстро закрывают его крышкой и взвешивают на аналитических весах.

2. *Высушивание.* Открывают бюкс с навеской кристаллогидрата и, положив крышку на ребро, помещают его в сушильный шкаф. Первое высушивание соли выполняют 1,5—2 ч, строго следя, чтобы температура все время держалась в пределах 120—125 °С. При более высокой температуре возможно частичное разложение и улетучивание соли, а при более низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена. Затем переносят бюкс и крышку в эксикатор, оставляют охлаждаться на 15—20 мин около весов, закрывают бюкс и взвешивают.

Высушивание повторяют еще 1—3 раза (по 30 мин), т. е. доводят бюкс с его содержимым до постоянной массы. Если требуется пре-

рвать работу до следующего занятия, то оставляют бюкс открытым в эксикаторе, высушивание будет продолжаться вследствие поглощения паров воды из воздуха водоотнимающим средством.

3. *Вычисления.* Рассмотрим на конкретном примере порядок записей в журнале и ход вычислений.

Взвешивания до высушивания кристаллогидрата (г)

Масса бюкса после 1-го взвешивания.....	20,5230
Масса бюкса после 2-го взвешивания.....	20,5228
Постоянная масса бюкса .....	20,5228
Масса бюкса с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	23,1150
Масса хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	2,5922

Взвешивания при высушивании кристаллогидрата (г)

Масса бюкса с солью после 1-го высушивания .....	22,7280
Масса бюкса с солью после 2-го высушивания .....	22,7276
Масса бюкса с солью после 3-го высушивания .....	22,7274
Постоянная масса бюкса с $\text{BaCl}_2$ .....	22,7274

По этим данным рассчитывают массу кристаллизационной воды в навеске:  $23,1150 - 22,7274 = 0,3876 \text{ г H}_2\text{O}$ .

Содержание ее выражают в массовых долях (%):

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{образца});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,3876 : 2,5922 = 0,1495 (14,95 \%).$$

Затем вычисляют абсолютную и относительную ошибки определения (см. гл. 1). Описанная методика пригодна для определения кристаллизационной воды и в других кристаллогидратах, но высушивание должно производиться при иных температурах. Аналогично определяют влажность минеральных удобрений и почвы.

### Работа 15.11.2. Определение влажности веществ

Для сельского хозяйства представляет интерес определение влажности удобрений, почвы, кормов и других систем. В этом случае также предварительно доводят бюкс до постоянной массы. Из средней пробы измельченного анализируемого материала берут навеску (2—5 г) и высушивают в бюксе до постоянной массы при определенной температуре. Например, суперфосфат сушат при 100—102 °С. Такие удобрения, как силвинит, сульфат калия, известняк, доломит, цианамид кальция, высушивают при 100—105 °С; хлорид калия, калийную соль и натриевую селитру — при 105—110 °С, а калийную селитру — при 120 °С. При более низких температурах высушивают сравнительно непрочные аммонийные соли, например сульфат аммония — не выше 100 °С и хлорид аммония — около 80 °С; мочевины сушат при 65—70 °С. При определении влажности почвы, кормов (сено, солома) и навоза поддерживают температуру 100—105 °С. Однако следует иметь

в виду, что высушивание их до постоянной массы в обычном смысле невозможно. Некоторые вещества, входящие в состав этих материалов, окисляются при нагревании. Поэтому высушивание их заканчивают, когда достигается постоянство третьего знака после запятой. Часто взвешивание производят на технoхимических весах. Результаты определения влажности выражают в массовых долях (%) (см. параграф 15.1).

### **Работа 15.11.3. Определение содержания сухого вещества в растительном материале**

По количеству сухого вещества в плодах и овощах судят об их ценности, так как содержание сухого вещества обычно коррелирует с количеством соединений, полезных в пищевом отношении.

**Подготовка к анализу.** Плоды или овощи быстро измельчают ножом из нержавеющей стали на деревянной или пластмассовой доске до частиц размером около 3 мм (сушеные плоды или овощи — до 1—2 мм).

Если анализируют семечковые плоды или корнеплоды, то их измельчают на терке из нержавеющей стали, а ягоды — в фарфоровой ступке или гомогенизаторе. Полученную массу перед высушиванием перемешивают с двойным количеством чистого кварцевого песка.

**Ход определения.** Берут два чистых и предварительно высушенных стеклянных бюкса, взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг и записывают их массу в лабораторный журнал (масса  $m_1$ ). Затем в каждый бюкс кладут приблизительно по 2—3 г измельченных плодов и овощей, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг (масса  $m_2$ ).

Открытые бюксы с сырой навеской ставят в сушильный шкаф, высушивают первые 20—30 мин при 100—105 °С (для прекращения ферментативных процессов), затем 1—2 ч при 80—90 °С и снова при 105 °С. Бюксы вынимают из сушильного шкафа, дают им немного остыть, закрывают крышками, помещают в эксикатор на 20—30 мин и после полного охлаждения взвешивают на аналитических весах. Высушивание и взвешивание повторяют несколько раз до достижения постоянной массы вместе с высушиваемым веществом. Записывают массу каждого бюкса с высушенным материалом (масса  $m_3$ ). Если имеется возможность, то высушивать растительный материал лучше в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С и 550—600 мм рт. ст.

Массовую долю (%) сухого вещества в растительном материале вычисляют по формуле

$$\omega(\text{сухого вещества}) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100, \quad (15.4)$$

где  $m_1$  — масса пустого бюкса, г;  $m_2$  — масса бюкса с исходным растительным материалом, г;  $m_3$  — масса бюкса с высушенным материалом, г.

Вычисление выполняют для каждого бюкса отдельно, а затем находят среднее арифметическое из повторностей. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 %. Точность определения методом высушивания  $\pm 1$  %.

Массовую долю воды в растительном материале вычисляют как разность между 100 % и содержанием сухого вещества.

#### **Работа 15.11.4. Определение содержания хлорида бария в образцах**

Определение хлорида  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в образцах инсектицида с различным его содержанием представляет больший практический интерес, чем в чистом  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Навеску образца, содержащую некоторую массу хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворяют в воде, осаждают ион  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$  и по массе последнего вычисляют результат.

Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам: это наименее растворимая соль бария, она устойчива на воздухе, ее состав строго соответствует формуле и т. п. В качестве осадителя предпочитают серную кислоту в связи с ее летучестью. Определение осложняется тем, что сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через поры фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют всю посуду, прокаливают тигель до постоянной массы.

**Ход определения.** 1. *Взятие навески и ее растворение.* Пробирку с образцом взвешивают на аналитических весах, ее содержимое пересыпают в химический стакан вместимостью 250—300 мл (стакан должен быть занумерован), пробирку закрывают пробкой и снова взвешивают. По разности между первым и вторым взвешиванием находят величину навески (она должна составлять около 0,5 г).

В стакан с навеской вещества наливают 100—150 мл дистиллированной воды и для лучшего растворения перемешивают стеклянной палочкой. После этого уже не вынимают палочку из стакана до конца осаждения: на ней могут остаться капли раствора, потеря которых скажется на результате анализа. Затем приливают в стакан 2—3 мл 2 н. хлороводородной кислоты, чтобы предотвратить образование коллоидных частиц сульфата бария и получить более крупные кристаллы.

2. *Осаждение.* Анализируемый раствор нагревают (на асбестированной сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как пары воды могут увлекать мельчайшие капли жидкости из стакана).

Параллельно с этим в другой стакан наливают 30 мл дистиллированной воды, прибавляют 3—5 мл 2 н. серной кислоты, т. е. осадителя, и нагревают до кипения. Затем горячий раствор серной кислоты медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливают к горячему анализируемому раствору. Стакан с жидкостью и осадком ставят на горячую водяную баню и дают смеси отстояться. Осаждение из горячего раствора горячим раствором осадителя и после-



дующее медленное охлаждение на бане способствуют образованию крупных кристаллов сульфата бария.

3. *Проба на полноту осаждения.* Когда раствор над осадком станет совершенно прозрачным, по стенке стакана прибавляют к раствору 2—3 капли серной кислоты. Если при этом не появится муть, то, следовательно, сульфат бария больше не образуется — полнота осаждения ионов  $Ba^{2+}$  достигнута. В противном случае добавляют в стакан горячий раствор серной кислоты, хорошо перемешивают и дают отстояться.

Наконец, когда полнота осаждения будет достигнута, не вынимая палочки из стакана, накрывают его листиком бумаги и оставляют до следующего занятия для «созревания» осадка. В оставшееся время доводят тигель до постоянной массы.

4. *Фильтрование.* Промывание осадка. Беззольный фильтр «синяя лента» хорошо пригоняют к воронке и, поместив воронку в кольцо штатива, подставляют стакан для собирания фильтрата. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируют прозрачную жидкость с осадка на фильтр (см. рис. 15.3), стараясь возможно меньше взмучивать осадок; стеклянную палочку снова помещают в стакан.

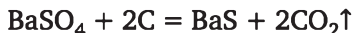
Затем готовят промывную жидкость: нагревают в промывалке 250—300 мл дистиллированной воды и приливают к ней 4—5 капель 2 н. серной кислоты. Таким образом, промывная жидкость будет представлять собой разбавленный раствор осадителя.

Декантировав всю жидкость с осадка, приступают к его промыванию. Для этого наливают в стакан 20—30 мл промывной жидкости, перемешивают палочкой, дают осадку отстояться и декантируют жидкость на фильтр. Промывание повторяют несколько раз до полного удаления ионов  $Cl^-$ , т. е. до тех пор, пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать мути хлорида серебра при действии нитратом серебра (в присутствии  $HNO_3$ ).

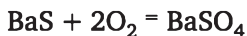
Отмыв осадок от примесей  $Cl^-$ , количественно переносят его на фильтр. Эта операция требует особой аккуратности.

На фильтре осадок промывают несколько раз небольшими порциями горячей воды (без серной кислоты) для удаления ионов  $SO_4^{2-}$ . Промывание прекращают, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать муть сульфата бария при добавлении хлорида бария.

5. *Высушивание и прокаливание осадка.* Воронку с осадком накрывают листком фильтровальной бумаги и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 100—105 °С. Подсохший фильтр складывают, как показано на рис. 15.8, и помещают в прокаленный до постоянной массы тигель для озоления под тягой на электрической плите. Затем тигель переносят в муфельную печь, прокаливают 25—30 мин, дают остыть в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание (по 10—15 мин) и взвешивание повторяют несколько раз до получения постоянной массы. При прокаливании вместе с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



однако сульфид бария снова окисляется кислородом воздуха:



Доведение тигля с осадком до постоянной массы указывает, что эти процессы закончились и полученный сульфат бария уже не содержит примесей сульфида.

6. *Вычисления.* Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал:

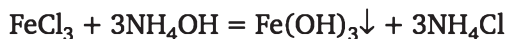
Взвешивания анализируемого образца.....	
Масса пробирки с образцом .....	
» » без образца .....	
Навеска анализируемого образца .....	
Взвешивания пустого тигля	
Масса тигля после 1-го прокаливания .....	
» » 2-го » .....	
Постоянная масса тигля .....	
Взвешивания тигля с осадком	
Масса тигля с BaSO <sub>4</sub> после 1-го прокаливания .....	
» » BaSO <sub>4</sub> 2-го » .....	
Постоянная масса тигля с BaSO <sub>4</sub> .....	
Масса полученного BaSO <sub>4</sub> .....	

Используя опытные данные, вычисляют массовую долю (%) хлорида бария BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в образце (см. параграф 15.10, пример 1).

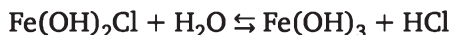
Описанная методика пригодна и для определения содержания бария в чистом хлориде бария BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Однако вычисления при этом делают иначе (см. параграф 15.10, пример 2).

#### Работа 15.11.5. Определение содержания железа(III) в растворе

Железо — один из самых распространенных элементов. Определять его приходится при анализе многих природных и технических материалов, в частности в почве. Железо(III) осаждают действием аммиака в виде практически нерастворимого гидроксида Fe(OH)<sub>3</sub>, кроме того, получается легколетучая аммонийная соль:



Аморфный осадок гидроксида железа(III) легко пептизируется. Поэтому осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора и при нагревании. Но при повышенной температуре соединения Fe<sup>3+</sup> легко гидролизуются с образованием основной соли и гидроксида железа:



Получающийся при этом осадок пристает к стенкам стакана, плохо отфильтровывается и отмывается. Чтобы предотвратить гидролиз соли железа, раствор перед нагреванием подкисляют азотной кислотой, которая в процессе осаждения  $\text{Fe}^{3+}$  нейтрализуется аммиаком. Образующийся нитрат аммония играет роль электролита-коагулятора. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают из достаточно концентрированного раствора, при этом аморфный осадок гидроксида железа(III) получается менее объемистым, адсорбирует меньше примесей и легче отмывается от них. Чтобы еще более понизить адсорбцию осадком ионов  $\text{Cl}^-$ , раствор после осаждения разбавляют 1,5—2-кратным объемом горячей воды. Промывая осадок, удаляют примеси  $\text{Cl}^-$ , которые при прокаливании могут образовывать с осадком летучий хлорид железа.

Отфильтрованный, промытый и высушенный осадок прокаливают, при этом гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  разлагается:



Таким образом, гравиметрической формой является оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Осадок прокаливают, не отделяя его от фильтра и не допуская слишком сильного и длительного прокаливания, так как при этом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  частично восстанавливается до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а это ведет к уменьшению массы осадка и к искажению результата анализа:



**Ход определения.** 1. *Осаждение.* В чистый химический стакан переносят для анализа немного раствора хлорида железа(III). Затем добавляют к раствору 5 мл 2 н. азотной кислоты и осторожно нагревают, не допуская кипения. К горячему раствору прибавляют по каплям 10 мл раствора аммиака с массовой долей  $\text{NH}_3$  10 % до слабого, но ощутимого запаха — появляются хлопья бурого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Содержимое стакана перемешивают палочкой и разбавляют 100 мл горячей дистиллированной воды. Осадок отстаивают и делают пробу на полноту осаждения  $\text{Fe}^{3+}$  с 1—2 каплями раствора аммиака.

2. *Фильтрование и промывание.* Убедившись в полноте осаждения, приступают к фильтрованию. Для этого используют неплотный фильтр (красная или черная лента). Декантируют жидкость на фильтр, осадок промывают в стакане 3—4 раза горячим 2%-ным раствором нитрата аммония. Затем осадок переносят на фильтр и продолжают промывать до отрицательной реакции фильтрата с нитратом серебра (в присутствии  $\text{HNO}_3$ ) на ион  $\text{Cl}^-$ .

Учитывая особенности аморфного осадка гидроксида железа(III), осаждение, фильтрование и промывание проводят в одно занятие.

3. *Высушивание и прокаливание.* Фильтр с осадком подсушивают в шкафу и слегка влажным переносят в тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Осторожно озоляют фильтр на электро-

плитке, следя, чтобы он не вспыхнул. Затем помещают тигель в муфельную печь и прокаливают до постоянной массы.

4. *Вычисления.* Зная массу полученного осадка оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вычисляют содержание железа в исследуемом растворе по формуле

$$m(\text{Fe}) = m_{\text{ос}}(2M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)) = m_{\text{ос}}(2 \cdot 55,85 / 159,7) = \\ = m_{\text{ос}} \cdot 0,6994 \text{ г},$$

где  $m_{\text{ос}}$  — масса осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , г; 0,6994 — фактор пересчета (см. параграф 15.10).

Массу осадка находят по разности:

$$m_{\text{ос}} = m_1 - m_2,$$

где  $m_1$  — постоянная масса тигля с осадком, г;  $m_2$  — постоянная масса пустого тигля, г.

#### **Работа 15.11.6. Определение усвояемой фосфорной кислоты в суперфосфате**

Агрохимики различают в суперфосфате четыре вида «фосфорной кислоты» (точнее,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): свободную, водорастворимую, усвояемую и общую.

**Свободная фосфорная кислота** обычно присутствует в суперфосфате. Количество ее определяют, титруя водную вытяжку из удобрения щелочью.

**Водорастворимый  $\text{P}_2\text{O}_5$**  складывается из свободной фосфорной кислоты и ее растворимых в воде солей. Определяют водорастворимый  $\text{P}_2\text{O}_5$  в водной вытяжке из суперфосфата путем осаждения иона  $\text{PO}_4^{3-}$  магниезиальной смесью.

**Усвояемый  $\text{P}_2\text{O}_5$**  представляет собой сумму водорастворимого и так называемого цитратно-растворимого оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Общий  $\text{P}_2\text{O}_5$  — это общее содержание оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суперфосфате. Для определения его растворяют навеску удобрения в царской водке, отфильтровывают осадок оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , связывают  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  лимонной кислотой, после чего осаждают ион  $\text{PO}_4^{3-}$  магниезиальной смесью.

Чаще всего определяют в суперфосфате усвояемый  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При этом навеску сначала обрабатывают водой, т. е. переводят в раствор водорастворимые вещества — фосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Затем, отфильтровав нерастворимый осадок, обрабатывают его аммиачным раствором цитрата аммония (реактивом Петермана), т. е. извлекают цитратнорастворимое соединение — гидрофосфат кальция  $\text{CaHPO}_4$ .

Смешав равные объемы водного и цитратного растворов, осаждают ион  $\text{PO}_4^{3-}$  магниезиальной смесью.

Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают. Гравиметрическую форму  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  пересчитывают на  $\text{P}_2\text{O}_5$  и выражают в процен-

тах. Реактив Петермана и магниальную смесь готовят заблаговременно.

**Приготовление реактива Петермана.** 50,0 г химически чистой лимонной кислоты растворяют приблизительно в 70 мл аммиака ( $\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$ ). Дают раствору остыть и разбавляют водой до плотности  $1,09 \text{ г/см}^3$ . Затем на каждые 100 мл полученного раствора цитрата аммония прибавляют еще по 5 мл раствора аммиака с массовой долей 25 %. Отстоявшийся раствор фильтруют. Реактив Петермана должен иметь плотность  $1,082\text{—}1,083 \text{ г/см}^3$ .

**Приготовление магниальной смеси.** 55 г химически чистого хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 70 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 650 мл дистиллированной воды. К полученной смеси прибавляют 350 мл раствора аммиака ( $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ).

**Ход определения.** 1. *Взятие навески и приготовление водной вытяжки.* Из тонкоизмельченной пробы суперфосфата берут точную навеску около 2,5 г, переносят ее в фарфоровую ступку, прибавляют 25 мл воды и тщательно растирают пестиком. Жидкость из ступки декантируют на фильтр; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл. Остаток обрабатывают в ступке тем же способом еще 3 раза, всякий раз сливая жидкость на фильтр. Затем содержимое ступки количественно переносят на тот же фильтр и промывают водой, пока в колбе не соберется приблизительно 200 мл фильтрата. Если фильтрат помутнеет, добавляют несколько капель азотной или хлороводородной кислоты. Наконец, объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают.

2. *Растворение остатка* (приготовление цитратной вытяжки). Фильтр с нерастворившимся остатком суперфосфата осторожно вынимают из воронки и переносят в другую мерную колбу вместимостью 250 мл. Прибавляют 100 мл реактива Петермана и встряхивают до тех пор, пока фильтр не распадется на мелкие волокна. Доводят объем жидкости до метки, закрывают колбу пробкой, оставляют стоять минимум на 15 ч при комнатной температуре, затем помещают на теплую водяную баню ( $40^\circ\text{C}$ ) на 1 ч.

Приготовив таким образом водную и цитратную вытяжки, переносят мерной пипеткой по 50 мл каждой в коническую колбу. Прибавляют по каплям 25 мл магниальной смеси и 30—40 мин энергично перемешивают (вместо этого можно оставить колбу стоять на 8—12 ч).

3. *Фильтрование и промывание.* Осадок фосфата магния-аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , как обычно, фильтруют, промывают разбавленным раствором аммиака, высушивают, озоляют и прокаливают до постоянной массы.

4. *Вычисления.* Зная массу пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , вычисляют массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суперфосфате по формуле

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_{\text{ос}} \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 \cdot m_1} \cdot 100,$$

где  $m_{\text{ос}}$  — масса прокаленного осадка  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , г; 142,0 — молярная масса  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 500 — общий объем водоцикатной вытяжки из суперфосфата, мл; 222,6 — молярная масса  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; 100 — объем вытяжки, взятый для осаждения фосфат-иона, мл;  $m_1$  — навеска суперфосфата, г.

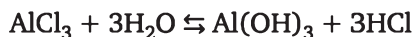
Например, если навеска составляла 2,4622 г, а масса  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  оказалась равна 0,1298 г, то

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{0,1298 \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 \cdot 2,4622} \cdot 100 = 16,81 \%$$

Аналогично определяют содержание усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в преципитате.

#### Работа 15.11.7. Определение содержания алюминия в растворе хлорида алюминия

Метод определения алюминия в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — один из наиболее распространенных при определении содержания алюминия в почвенной вытяжке. Сущность его состоит в том, что к горячему исследуемому раствору прибавляют хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и осаждают ион  $\text{Al}^{3+}$  аммиаком. Учитывая протолитиз соли алюминия, происходящие при этом процессы можно изобразить уравнениями:



Большой избыток аммиака может частично растворить осадок амфотерного гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Поэтому  $\text{Al}^{3+}$  осаждают очень разбавленным раствором аммиака с массовой долей  $\text{NH}_3$  2 %, прибавляя его по каплям и только до очень слабого запаха. К тому же диссоциацию основания подавляют введением в раствор хлорида аммония. Чтобы избежать избытка аммиака, иногда к раствору приливают индикатор метиловый красный и заканчивают прибавление аммиака при переходе окраски из красной в желтую (рН 6,2).

Присутствие в растворе хлорида аммония и нагревание необходимы для того, чтобы осадок не пептизировался. Промывают его также горячим раствором электролита-коагулятора, иначе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  будет пептизироваться и проходить через фильтр.

Гравиметрической формой является оксид алюминия:



Прокаливание ведут при температуре 1000—1200 °С. При более низких температурах образуется оксид алюминия, обладающий заметной гигроскопичностью и изменяющий свою массу при хранении и взвешивании.

**Ход определения.** 1. *Осаждение.* В химический стакан вместимостью 250 мл переносят для анализа некоторое количество раствора хлорида алюминия. Разбавляют раствор водой приблизительно до 125 мл,



приливают 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с массовой долей 10 % и нагревают на асбестированной сетке почти до кипения (примерно до  $90^\circ\text{C}$ ). Затем осторожно осаждают ион  $\text{Al}^{3+}$  раствором аммиака с массовой долей 2 %, прибавляя его по каплям до едва ощутимого запаха и хорошо перемешивая раствор. Чтобы исключить растворение амфотерного гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , добавляют к раствору 1—2 капли метилового красного и приливают раствор аммиака с массовой долей 2 % до изменения окраски в желтую от одной его капли. Закончив осаждение, дают осадку отстояться 2—3 мин при слабом нагревании.

2. *Фильтрование и промывание.* Поскольку осадок гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  может пептизироваться, фильтрование и промывание проводят при температуре, близкой к  $100^\circ\text{C}$ . Для этого стакан с осадком постоянно держат на горячей водяной бане.

Для фильтрования используют рыхлый беззольный фильтр (черная или красная лента) диаметром 9 см, смочив его на воронке горячей водой. Когда жидкость над осадком осветлится, осторожно декантируют ее на фильтр, не взмучивая осадка. Промывают осадок в стакане путем декантации, используя в качестве промывной жидкости разбавленный раствор электролита-коагулятора (к 500 мл воды прибавляют 15 мл раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с массовой долей 3 % и 10—15 капель раствора аммиака с массовой долей 2 %). Промывание повторяют 4—5 раз, наливая в стакан приблизительно по 50 мл кипящей промывной жидкости. Затем количественно переносят осадок на фильтр и продолжают промывать горячей промывной жидкостью до отрицательной реакции фильтрата на ион  $\text{Cl}^-$  с нитратом серебра (в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).

Для проверки полноты осаждения  $\text{Al}^{3+}$  используют фильтрат после декантации раствора с осадка на фильтр. Приливают к нему 5 капель 2 н. соляной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют по каплям раствор аммиака с массовой долей 2 % до слабого запаха. Если через 5 мин после этого осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не появится, то раствор отбрасывают, так как полнота осаждения  $\text{Al}^{3+}$  достигнута. В противном случае осадок отфильтровывают, промывают и присоединяют к осадку на фильтре.

Операции осаждения, фильтрования и промывания нужно выполнить в одно занятие.

3. *Высушивание и прокаливание.* Фильтр с осадком высушивают в шкафу и озолот в тигле, доведенном до постоянной массы. Сжигание проводят на электроплитке. Затем переносят тигель в муфельную печь и прокаливают при  $1200^\circ\text{C}$  или выше. Получающийся при этом оксид алюминия не должен быть гигроскопичным. Однако, доводя тигель с осадком до постоянной массы, старайтесь все взвешивания делать возможно быстрее.

4. *Вычисления.* Зная массу полученного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вычисляют содержание алюминия:

$$x = m_{\text{ос}}(2A_{\text{rAl}} / M_{\text{rAl}_2\text{O}_3}) = m_{\text{ос}}(2 \cdot 26,98 / 101,96) = m_{\text{ос}} \cdot 0,5292 \text{ г Al},$$

где  $m_{\text{ос}}$  — масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , г; 0,5292 — фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Al.

## 15.12. Значение гравиметрического анализа в агрохимии, почвоведении, зоотехнии

Аналитические весы входят в перечень оборудования лабораторий по агрохимии, почвоведению, растениеводству, селекции, зоотехнии и др.

Гравиметрический метод является стандартным при определении влажности различных сельскохозяйственных материалов, хлорид-, сульфат-ионов, общего содержания минеральных и органических фосфатов, кремнекислоты, «сырой» золы в растениях, общей серы, клетчатки, жира по массе обезжиренного остатка, гигроскопической и общей воды в удобрениях и других показателей в почве, растительном материале, кормах, животноводческой продукции.

Операции гравиметрического анализа — взвешивание, фильтрование, промывание осадка, высушивание — встречаются очень часто в других методах анализа. В настоящее время бурно развиваются инструментальные методы анализа, отличающиеся большой экспрессностью, позволяющие проводить анализ без разрушения пробы, но по точности они уступают гравиметрическому анализу, который является стандартным для оценки правильности определений.

### Контрольные вопросы и задания

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?

2. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и гравиметрическая форма?

3. Чем следует осаждавать ионы  $\text{Ca}^{2+}$  — раствором  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ? Почему ионы  $\text{Ba}^{2+}$  осаждают серной кислотой, а не раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

4. Что такое соосаждение? Каковы его причины?

5. Какими свойствами осадков руководствуются при выборе промывной жидкости?

6. Что значит прокалывать тигель до постоянной массы?

7. Какую навеску сульфата железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять для определения в нем железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (считая норму осадка равной  $\sim 0,2$  г)?

Ответ: 0,7 г.

8. Какой объем 1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  потребуется для осаждения иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , если растворено 2 г медного купороса с массовой долей примесей 5 %? Учтите избыток осадителя.

Ответ: 23 мл.

9. Какой объем 0,1 н.  $\text{HCl}$  потребуется для осаждения серебра из навески  $\text{AgNO}_3$  массой 0,6 г?

Ответ:  $\sim 53$  мл (с полуторным избытком).

10. Какой объем 0,5 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребуется для осаждения иона  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора, полученного при растворении 0,7 г  $\text{CaCO}_3$ ?

Ответ:  $\sim 42$  мл (с полуторным избытком).

11. Вычислите массовую долю (%) гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 0,1282 г; масса бюкса с навеской 6,7698 г; масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506 г.

Ответ: 3,01 %.

12. Из навески соединения бария получен осадок  $\text{BaSO}_4$  массой 0,5864 г. Какой массе: а) Ba; б) BaO; в)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответствует масса полученного осадка?

Ответ: а) 0,3451 г; б) 0,3853 г; в) 0,6137 г.

13. После соответствующей обработки 0,9000 г сульфата калия-алюминия получено  $\text{Al}_2\text{O}_3$  массой 0,0967 г. Вычислите массовую долю (%) алюминия в исследуемом веществе.

Ответ: 5,68 %.

14. Что такое фактор пересчета? Вычислите факторы пересчета в следующих примерах:

Вещество	Ca	Cl	S	Cr	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgSO}_4$	K
Гравиметрическая форма	CaO	AgCl	$\text{BaSO}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FePO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ответ: 0,7147; 0,2474; 0,1373; 0,6843; 0,5294; 1,0816; 0,1722.

## Глава 16

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрические (объемные) методы количественного химического анализа стали активно использоваться в XIX в. В их развитие наибольший вклад внесли французские ученые: К. Жоффруа (1685—1752), Р. Венель (1723—1775), Ж. Гей-Люссак (1778—1850), который впервые ввел термин «титровать».

Титриметрический анализ относится к классическим методам анализа. В агрохимии, почвоведении он используется для определения гумуса, емкости катионного обмена почв, содержания кальция, магния, различных анионов. Относительная погрешность титриметрии редко превышает 0,1—0,2 %. Чтобы обеспечить такую высокую точность анализа, аналитик должен хорошо усвоить:

- сущность основных понятий титриметрического анализа, их взаимосвязь;
- особенности различных приемов титрования;
- способы расчета концентрации стандартных растворов, концентрации анализируемого вещества по основному уравнению титриметрии; содержания определяемого компонента в исследуемом растворе по данным титрования.

### 16.1. Основные понятия и термины титриметрии

**Титриметрический анализ (титриметрия)** — совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении объемов реагирующих веществ, при титровании.

**Титрование** — процесс постепенного порционного прибавления раствора реагента (титранта) к исследуемому раствору.

**Титрант** — раствор с точно известной концентрацией реагента, взаимодействующего с исследуемым веществом.

При титровании необходимо установить количество реагента, химически эквивалентное определяемому веществу, т. е. точно отвечающее стехиометрии реакции. Поэтому в ходе титрования важно точно установить момент окончания реакции или, как говорят, определить точку эквивалентности.

**Точка эквивалентности (ТЭ)** — момент титрования, когда прибавляемое растворенное вещество полностью прореагировало с растворенным веществом, находящимся в анализируемом (титруемом) растворе, —

это *теоретическая конечная точка титрования*. Точку эквивалентности определяют: химическими методами — ТЭ фиксируется с помощью индикаторов и физико-химическими — ТЭ регистрируется по резкому изменению различных физических параметров (электропроводность, электродный потенциал и др.). В данной главе рассматриваются методы титриметрии, в которых используют индикаторы.

**Индикаторы** — вещества, изменяющие окраску в точке эквивалентности или вблизи ее.

**Конечная точка титрования (КТТ)** — момент титрования, в который происходит резкое изменение окраски индикатора, т. е. момент окончания титрования. Конечная точка титрования соответствует ТЭ, но часто с ней не совпадает.

**Степень оттитрованности  $f$**  — отношение объема титранта ( $V_T$ ), добавленного к объему анализируемого раствора в конечной точке титрования, к объему титранта ( $V_{TЭ}$ ), соответствующему точке эквивалентности:

$$f = \frac{V_T}{V_{TЭ}}. \quad (16.1)$$

Если степень оттитрованности меньше единицы, то конечная точка титрования зафиксирована раньше ТЭ, т. е. анализируемое вещество оттитровано не в полном объеме. Если степень оттитрованности больше единицы, то конечная точка титрования установлена после ТЭ, т. е. раствор «перетитрован».

Следовательно, индикатор нужно подбирать с таким расчетом, чтобы изменение окраски происходило как можно ближе к ТЭ. Поэтому для точного измерения объемов реагирующих веществ используют измерительную посуду специального назначения (бюретки, мерные пипетки, мерные колбы и др.).

На рис. 16.1 изображен прибор для титрования.

**Бюретка** — градуированная стеклянная трубка, из которой ведут титрование.

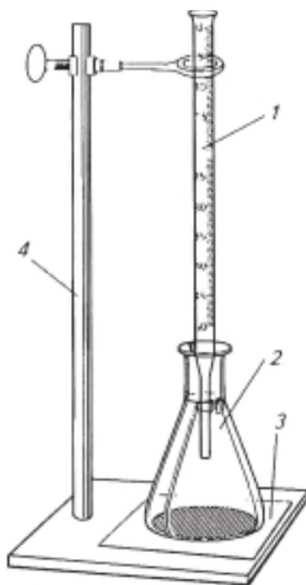
**Мерные пипетки** предназначены для взятия строго определенного объема анализируемого раствора.

**Аликвота** — точно известный объем анализируемого раствора, взятый для анализа (часть исследуемого раствора).

В основе расчетов концентрации анализируемого вещества лежит основное уравнение титриметрии (выражение закона эквивалентов в титриметрии):

$$c_{эк}(T) \cdot V(T) = c_{эк}(X) \cdot V(X), \quad (16.2)$$

где  $c_{эк}(T)$  — молярная концентрация эквивалентов титранта, моль/л;  $V(T)$  — объем титранта, израсходованный на титрование, мл;  $c_{эк}(X)$  — молярная концентрация эквивалентов анализируемого вещества в растворе, моль/л;  $V(X)$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.



**Рис. 16.1. Прибор для титрования:**

1 — бюретка с титрованным раствором; 2 — коническая колба с анализируемым раствором; 3 — лист белой бумаги; 4 — штатив

Из уравнения (16.2) следует:

$$c_{\text{эк}}(X) = \frac{c_{\text{эк}}(T) \cdot V(T)}{V(X)}. \quad (16.3)$$

*Молярная концентрация эквивалентов анализируемого вещества равна отношению произведения молярной концентрации эквивалентов титранта на объем титранта, израсходованного на титрование, к объему анализируемого раствора.*

Каким бы методом ни производилось титриметрическое определение, всегда при этом необходимы: 1) титрант; 2) подходящий индикатор; 3) измерительная посуда для точного измерения объемов реагирующих веществ (см. гл. 2).

**Требования к реакциям в титриметрическом анализе.** Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим основным требованиям.

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению, побочных реакций не должно быть.

2. Равновесие в системе должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции, т. е. реакция должна протекать практически до конца. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в точке эквивалентности должна составлять не менее 99,90—99,99 %.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы равновесие в любой момент титрования устанавливалось практически мгновенно. Иногда



для ускорения протекания реакции растворы нагревают или добавляют катализаторы.

4. Реакция должна позволять точно определять конечную точку титрования вблизи точки эквивалентности, т. е. степень оттитрованности должна быть в пределах 0,99—1,01.

## 16.2. Общие приемы титрования

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

**Прямое титрование.** Титрант медленно приливают из бюретки в анализируемый раствор в присутствии индикатора до момента изменения его окраски. Расчет концентрации анализируемого вещества проводится по уравнению (16.3). Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием обратного титрования.

**Обратное титрование.** К строго определенному объему анализируемого раствора  $V(X)$  приливают точно измеренный объем титранта  $V(T)$ , взятый в избытке. Избыток непрореагировавшего титранта № 1 оттитровывают другим реагентом точно известной концентрации (титрант № 2). Расчет в этом случае сводится к определению:

а) избытка объема титранта № 1  $V_{\text{изб}}(T_1)$ , добавленного к анализируемому раствору:

$$V_{\text{изб}}(T_1) = \frac{V(T_2) \cdot c_{\text{эк}}(T_2)}{c_{\text{эк}}(T_1)},$$

где  $V_{\text{изб}}(T_1)$  — избыток объема титранта № 1, добавленный к анализируемому раствору, мл;  $V(T_2)$  — объем титранта № 2, израсходованный на титрование избытка титранта № 1, мл;  $c_{\text{эк}}(T_2)$  — молярная концентрация эквивалентов титранта № 2, моль/л;  $c_{\text{эк}}(T_1)$  — молярная концентрация эквивалентов титранта № 1, моль/л.

б) объема титранта № 1  $V_{\text{эк}}(T_1)$ , прореагировавшего с анализируемым веществом, который равен разности между прилитым объемом титранта № 1  $V(T_1)$  и объемом избытка титранта № 1:

$$V_{\text{эк}}(T_1) = V(T_1) - V_{\text{изб}}(T_1);$$

в) концентрации анализируемого вещества:

$$c_{\text{эк}}(X) = \frac{c_{\text{эк}}(T_1) \cdot V_{\text{эк}}(T_1)}{V(X)}.$$

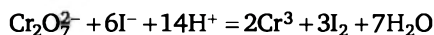
Сводная формула для расчета концентрации анализируемого вещества методом обратного титрования имеет вид

$$c_{\text{эк}}(X) = \frac{c_{\text{эк}}(T_1) \cdot V(T_1) - c_{\text{эк}}(T_2) \cdot V(T_2)}{V(X)}. \quad (16.4)$$

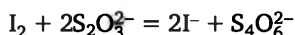
**Титрование заместителя.** Этот способ используют в случае, если реакция нестехиометрична или протекает медленно. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают титрантом.

### Пример

Взаимодействие дихромат- и тиосульфат-ионов протекает не стехиометрично. Поэтому к раствору, содержащему ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , добавляют раствор иодида калия, реагирующего с ним стехиометрично:



Выделившийся в эквивалентном дихромату количестве иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции



Молярную концентрацию эквивалентов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в растворе можно рассчитать по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}.$$

При титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

**Метод пипетирования** заключается в титровании равных порций раствора — аликвот  $V(X)$ , отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема  $V_0$ , в которой растворена навеска анализируемого вещества. Массу определяемого вещества в граммах  $m(B)$  вычисляют по уравнениям (16.5), (16.6), подставляя среднее арифметическое значение объема титранта  $V(T)$ , полученное из результатов параллельных титрований. При этом учитывают молярную массу эквивалентов определяемого вещества  $M_{\text{эк}}(B)$  и вводят коэффициент  $10^{-3}$ , поскольку все объемы выражают в миллилитрах, а молярная концентрация эквивалентов титранта  $c(T)$  выражена в моль/л.

Расчет массы определяемого вещества:

$$m(B) = \frac{c_{\text{эк}}(T) \cdot V(T) \cdot V_0}{V(X)} \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot 10^{-3}; \quad (16.5)$$

для обратного титрования

$$m(B) = [c_{\text{эк}}(T_1) \cdot V(T_1) - c_{\text{эк}}(T_2) \cdot V(T_2)] \frac{V_0}{V(X)} \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot 10^{-3}. \quad (16.6)$$

Для нахождения процентного содержания анализируемого вещества  $\omega(B)$  следует учесть массу навески  $m_n$ :

$$m(B) = \frac{m(B)}{m_n} \cdot 100\%. \quad (16.7)$$

**Метод отдельных навесок** заключается в том, что навеску вещества ( $m_n$ ), взятую на аналитических весах, растворяют в произвольном объеме растворителя (небольшом) и проводят титрование в каждом растворе. Если известна величина молярной массы эквивалентов определяемого вещества  $M_{\text{эк}}(B)$ , то содержание его в граммах  $m(B)$  вычисляют по формуле

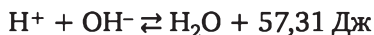
$$m(B) = c_{\text{эк}}(T) \cdot V(T) \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot 10^{-3}. \quad (16.8)$$

Метод пипетирования дает более быстрый результат и менее трудоемок, однако менее точен, чем метод отдельных навесок.

### 16.3. Методы титриметрического анализа

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на три группы: 1) методы, основанные на реакциях соединения ионов; 2) методы, основанные на реакциях окисления-восстановления; 3) методы, основанные на реакциях комплексообразования. К первой группе относят методы кислотно-основного и осадительного титрования, ко второй — различные методы окислительно-восстановительного титрования и к третьей — методы комплексометрического титрования.

**Метод кислотно-основного титрования (или нейтрализации)** основан на взаимодействии кислот с основаниями, или, иначе говоря, на соединении протонов с гидроксид-ионами:



Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или оснований, но также и концентрацию гидролизующихся солей. Для определения в растворах концентрации оснований или солей, дающих при протоллизе щелочную реакцию, используют титрованные растворы кислот. Этот метод называют *ацидиметрией* (от лат. *acidum* — кислота). Концентрацию кислот или гидрологически кислых солей определяют с помощью титрованных растворов сильных оснований. Такие определения относятся к методу *алкалиметрии* (от ар. *alqali* — щелочь). Точку эквивалентности при нейтрализации определяют по изменению окраски индикатора (метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина и др.).

**Осадительное титрование** основано на реакциях осаждения между определяемым веществом и титрантом. Например, при титриметри-

ческом определении ионов  $\text{Cl}^-$  исследуемый раствор титруют раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в присутствии индикатора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Когда все ионы  $\text{Cl}^-$  будут осаждены, малейший избыток нитрата серебра вызывает появление кирпично-красного осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . В этот момент титрование прекращают.

Титриметрическим методам осаждения дают названия в зависимости от вида титранта. Например, если для этого используют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , то метод называют *аргентометрией*, если пользуются рабочим раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  — *тиоцианатометрией* и т. д.

**Методы комплексометрического титрования** объединяют титриметрические определения, основанные на образовании комплексных соединений (ионов или молекул). С помощью этих методов определяют различные катионы ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) и анионы ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), обладающие свойством вступать в реакции комплексообразования. Широкое распространение имеют методы анализа, основанные на взаимодействии катионов с органическими реактивами — комплексонометрическими. Такое титрование называют *комплексометрическим*.

**Методы окислительно-восстановительного титрования** (редокс-методы) основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и титрованным раствором.

Используют их для количественного определения в растворах различных восстановителей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.) или окислителей ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.). Названия отдельных редоксметрических методов происходят от наименований титрованных растворов. Наиболее распространены из них следующие.

*Перманганатометрическое титрование*, при котором титрантом является перманганат калия, играющий в реакциях роль окислителя.

*Иодометрическое титрование*, основанное на том, что свободный иод  $\text{I}_2$  ведет себя в реакциях как окислитель, а ион  $\text{I}^-$  — как восстановитель; индикатором служит раствор крахмала.

*Дихроматометрическое титрование*, в основе которого лежат процессы окисления веществ титрованным раствором дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Существуют и другие редоксметрические методы, основанные на использовании различных окислителей: *бромометрия* — бромат калия  $\text{KBrO}_3$ , *ванадатометрия* — ванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ; *цериметрия* — соединения церия(IV); *титанометрия* — соли титана(III).

## 16.4. Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе. Типовые расчеты

В титриметрическом анализе наибольшее применение имеют следующие способы выражения концентрации растворов: молярная концен-

трация  $c_B$ , молярная концентрация эквивалентов  $c_{\text{эк}}(B)$ , а также титр растворенного вещества  $T_B$ , подробно рассмотренные в гл. 1.

**Титр** растворенного вещества  $T_B$  — масса растворенного вещества (B), содержащегося в 1 мл (1 см<sup>3</sup>) раствора:

$$T_B = \frac{m_B}{V_p}, \quad (16.9)$$

где  $m_B$  — масса растворенного вещества, г;  $V_p$  — объем раствора, мл.

Титр измеряется в г/мл (в некоторых случаях — мг/мл или мкг/мл).

**Молярная концентрация**  $c_B$  — количество растворенного вещества B, содержащегося в 1 л раствора:

$$c_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B V_p}, \quad (16.10)$$

где  $n_B$  — количество вещества, моль;  $m_B$  — масса растворенного вещества, г;  $M_B$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V_p$  — объем раствора, л.

Единица измерения молярной концентрации — моль/м<sup>3</sup>, или моль/л. В практике широко используют сокращенную форму записи молярной концентрации M: 0,1 М — децимолярный раствор; 0,05 М — пятисантимольный; 1 М — одномолярный и т. д.

Зная титр растворенного вещества  $T_B$ , можно рассчитать молярную концентрацию:

$$c_B = \frac{T_B \cdot 1000}{M_B}. \quad (16.11)$$

Концентрация растворов в титриметрическом анализе рассчитывается до четырех значащих цифр.

#### Пример

Титр раствора хлороводородной кислоты равен 0,002302 г/мл;  $M(\text{HCl}) = 36,5$  г/моль. Молярная концентрация ее равна:

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,002302 \cdot 1000}{36,5} = 0,06307 \text{ моль/л (0,06307 М)}.$$

**Молярная концентрация эквивалентов**  $c_{\text{эк}}(B)$  — количество эквивалентов растворенного вещества B, содержащегося в 1 л раствора:

$$c_{\text{эк}}(B) = \frac{m_B}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V_p}, \quad (16.12)$$

где  $m_B$  — масса растворенного вещества, г;  $M_{\text{эк}}(B)$  — молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г/моль;  $V_p$  — объем раствора, л.

Молярная концентрация эквивалентов ( $c_{\text{ЭК}}$ ) связана с титром растворенного вещества соотношением

$$c_{\text{ЭК}}(\text{В}) = \frac{T_{\text{В}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭК}}(\text{В})}. \quad (16.13)$$

### Пример

Навеску карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5312 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Молярную концентрацию эквивалентов этого раствора рассчитывают следующим образом:

1) вычисляют титр раствора:  $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,5312 / 100 = 0,005312$  г / мл;

2) находят молярную массу эквивалентов соли (см. гл. 1).

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{z_{\text{ЭК}}},$$

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$  г/моль;  $z_{\text{ЭК}}$  — эквивалентное число,  $z(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2$  (см. гл. 1).

$M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 : 2 = 53$  г/моль;

3) рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов карбоната натрия:  $c_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,005312 \cdot 1000) : 53 = 0,1002$  моль/л.

Единица измерения молярной концентрации эквивалентов — моль/м<sup>3</sup>, или моль/л, сокращенное обозначение — «н.» (старое название молярной концентрации эквивалентов — «нормальность», «нормальная концентрация» — применять не рекомендуется).

Обозначение  $c_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}, z = 2) = 0,1$  н. отвечает децимолярному водному раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащему в 1 л 0,1 моль эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или в г:  $M_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 0,1 = 53 \cdot 0,1 = 5,3$  г.

**Титр раствора по определяемому веществу X**, или титриметрический фактор пересчета, — масса титруемого (анализируемого) вещества X, взаимодействующего с 1 мл титранта Т. Измеряется, как и титр раствора, в г/мл, символ —  $T_{(\text{Т/X})}$ .

Титр раствора по определяемому веществу — величина, равная отношению произведения титра титранта на молярную массу эквивалентов определяемого вещества к молярной массе эквивалентов титранта:

$$T_{(\text{Т/X})} = \frac{T_{\text{Т}} M_{\text{ЭК}}(\text{X})}{M_{\text{ЭК}}(\text{Т})}, \quad (16.14)$$

где  $T_{(\text{Т/X})}$  — титр титранта по определяемому веществу, г/мл;  $T_{\text{Т}}$  — титр титранта, г/мл;  $M_{\text{ЭК}}(\text{X})$  — молярная масса эквивалентов определяемого вещества, г/моль;  $M_{\text{ЭК}}(\text{Т})$  — молярная масса эквивалентов титранта, г/моль.

Отношение  $\frac{M_{\text{ЭК}}(\text{X})}{M_{\text{ЭК}}(\text{Т})}$  называют титриметрическим множителем (фактором пересчета в титриметрии —  $F_{\text{Т}}$ ).



**Пример**

Нитрат серебра — титрант в argentометрическом титровании  $T_{\text{AgNO}_3} = 0,001699$  г/мл. Найти титр нитрата серебра по хлорид-иону  $T_{(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)}$ .

$$T_{(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)} = \frac{T_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{эк}}(\text{Cl}^-)}{M_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)}.$$

$M_{\text{эк}}(\text{Cl}^-) = 35,46$  г/моль;  $M_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = 169,9$  г/моль.

Следовательно,  $T_{(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)} = (0,001699 \cdot 35,46) : 169,9 = 0,0003546$  г/мл.

Таким образом, 1 мл серебра с титром 0,001699 г/мл оттитровывает 0,0003546 г хлорид-ионов.

Зная титр по определяемому веществу и объем титранта, израсходованный на титрование, можно рассчитать массу анализируемого вещества X в растворе.

Например, если на титрование 20 мл раствора, содержащего хлорид-ионы, израсходовано 20,45 мл нитрата серебра с титром по хлорид-иону 0,0003546 г/мл, то в анализируемом растворе содержалось хлорид-ионов:

$$m(\text{Cl}^-) = T_{(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)} V_{\text{AgNO}_3};$$

$$m(\text{Cl}^-) = 0,0003546 \cdot 20,45 = 0,007252 \text{ г.}$$

$$m(X) = T_{(T/X)} V_T \quad (16.15)$$

где  $m(X)$  — масса анализируемого вещества в титруемом растворе, г;  $T_{(T/X)}$  — титр титранта по определяемому веществу, г/мл;  $V_T$  — объем титранта, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл.

Если для титрования была взята аликвота, т. е. часть раствора, тогда необходимо в формулу (16.14) ввести множитель, который равен отношению общего объема анализируемого раствора  $V_0$  к объему аликвоты, взятой для титрования:

$$m(X) = T_{(T/X)} V(T) \frac{V_0}{V(X)}, \quad (16.16)$$

где  $T_{(T/X)}$  — титр титранта по определяемому веществу, г/мл;  $V(T)$  — объем титранта, израсходованный на титрование аликвоты ( $V_X$ ) анализируемого раствора, мл;  $V_0$  — общий объем анализируемого раствора, мл;  $V(X)$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.

Например, общий объем раствора, анализируемого на содержание хлорид-ионов, равен 1 л ( $V_0 = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$ ).

Аликвота анализируемого раствора равна 20 мл ( $V(X) = 20$  мл).

Титр нитрата серебра по хлорид-иону равен 0,0003546 г/мл —  $T_{(T/X)}$ .

Объем нитрата серебра, израсходованный на титрование 20 мл анализируемого раствора, равен 20,45 мл —  $V(T)$ .

Находим массу хлорид-ионов в 1 л анализируемого раствора по формуле (16.16):

$$m(Cl^-) = (0,0003546 \cdot 20,45 \cdot 1000) : 20 = 0,3626 \text{ г.}$$

В 1 л анализируемого раствора содержится 0,3626 г хлорид-ионов.

**Поправочный коэффициент титранта**  $K_T$  — число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации вещества в растворе к его заданной (теоретической) концентрации:

$$K_T = \frac{C_{\text{эк(пр)}}}{C_{\text{эк(теор)}}}. \quad (16.17)$$

Пусть, например, требуется приготовить раствор с заданной (теоретической) концентрацией 0,1000 моль/л. Практически приготовлен раствор с концентрацией 0,1056 моль/л. Поправочный коэффициент  $K_T = 0,1056 : 0,1000 = 1,056$ .

В дальнейшем при применении приготовленного раствора можно во всех расчетах использовать теоретическую концентрацию, вводя поправочный коэффициент:

$$C_{\text{эк(пр)}} = K_T C_{\text{эк(теор)}}.$$

## 16.5. Стандартные растворы

Для проведения титриметрического определения необходим рабочий титрованный раствор (титрант), называемый *стандартным раствором*. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Вещества, используемые для приготовления первичных стандартных растворов, называют *первичными стандартными веществами* (исходные).

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять ряду требований.

1. Состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Оно либо выпускается промышленностью в высокочистом состоянии, либо легко подвергается очистке простыми методами, например перекристаллизацией. Содержание примесей не должно превышать 0,05 %, что примерно соответствует относительному стандартному отклонению при измерении массы навески.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; вещества гигроскопичные, легко окисляющиеся атмосферным кис-

лородом или поглощающие диоксид углерода, непригодны. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании. Поэтому первичное стандартное вещество должно быть безводным и нелетучим. Можно использовать и кристаллогидрат, если его довести до определенной степени гидратации путем длительного выдерживания в атмосфере с постоянной относительной влажностью и затем сохранить эту степень гидратации во время взвешивания.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молярной массой, чтобы уменьшить влияние неизбежной погрешности взвешивания.

4. Вещество должно быть доступным и безопасным в работе.

**Первичный стандартный раствор** (приготовленный) — раствор, приготовленный по точной навеске первичного стандартного вещества, растворенного в определенном объеме раствора. В титриметрическом анализе для приготовления первичных стандартных растворов применяют: буру — десятиводный кристаллогидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; безводный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; гидрокарбонат калия  $\text{KHCO}_3$ ; дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.

**Расчет концентрации первичного стандартного раствора** (первичный стандарт). Зная точную навеску вещества и объем раствора, вычисляют титр растворенного вещества.

#### Пример

Навеска тетрабората натрия составляет 1,8764 г, ее растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Найдите молярную концентрацию эквивалентов тетрабората натрия (бура).

*Решение.* Находим титр  $T = 1,8764 : 100 = 0,01876$  г/мл.

Молярную концентрацию эквивалентов тетрабората в растворе находим по формуле  $c_{\text{эк}} = T \cdot 1000 / M_{\text{эк}}$ .

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, z = 2) = 381,4 : 2 = 190,7 \text{ г/моль};$$

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = (0,01876 \cdot 1000) : 190,7 = 0,09837 \text{ моль/л}.$$

Если вещества не удовлетворяют вышеуказанным требованиям, то из них готовят вторичные стандарты.

**Вторичный стандартный раствор** (стандартизированный, установленный) — раствор, концентрация которого устанавливается путем титрования первичным стандартным раствором (стандартизация).

Приготовление вторичного стандарта состоит из следующих операций.

1. Готовят первичный стандартный раствор нужной концентрации. Например, для стандартизации раствора хлороводородной кислоты готовят первичный стандарт из буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

2. Готовят раствор стандартизируемого вещества необходимой приблизительной концентрации. Для предыдущего примера —  $\text{HCl}$ .

3. Для уточнения концентрации вторичного стандартного (стандартизируемого) раствора производят титрование первичного стандартного раствора вторичным или наоборот (процесс стандартизации).

#### Пример

Приготовьте 250 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты (раствор № 2) из имеющейся в лаборатории кислоты с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> (раствор № 1).

*Решение.* Зная плотность раствора, находим массовую долю хлороводородной кислоты (см. приложение А, 10А):  $\omega(\text{HCl}) = 38\%$ . Для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора HCl надо рассчитать необходимый объем 38 %-ного раствора HCl.

1. Вычислим массу кислоты, необходимой для приготовления раствора (в расчете на 100 %-ный раствор HCl):

$$m(\text{HCl}) = c_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} \cdot V_p; c_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}; V_p = 0,25 \text{ л}; m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,25 = 0,9125 \text{ г}.$$

2. Поскольку в лаборатории имеется раствор HCl с массовой долей 38 %, то необходимо сделать пересчет вычисленной массы:  $m(\text{HCl}) \rightarrow m_1$  (38 %-ной): в 100 г (38 %-ного раствора) содержится 38 г HCl; в  $m_1$  г (38 %-ного раствора) содержится 0,9125 г HCl;

$$m_1 = (100 \cdot 0,9125) : 38 = 2,4 \text{ г HCl}.$$

3. Рассчитаем объем 38 %-ного раствора хлороводородной кислоты  $V_1$ , необходимый для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho} = 2,4 : 1,19 = 2,02 \text{ мл}.$$

Следовательно, для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты необходимо 2 мл концентрированной кислоты с массовой долей 38 %. Приготовленный раствор будет иметь приближенную концентрацию.

Для уточнения концентрации раствора проводят стандартизацию его первичным стандартом.

По данным титрования рассчитывают точную концентрацию вторичного стандарта по уравнению титриметрии (16.2):  $c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})$ :

$$c_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}).$$

Затем, пользуясь этой кислотой, можно установить молярную концентрацию эквивалентов раствора любой щелочи и других веществ. В сущности, любой стандартный раствор дает возможность последовательно установить титры всех необходимых растворов. Этот метод очень удобен, так как не требуется устанавливать титр каждого раствора по исходному веществу. Однако он менее точен, потому что при

этом суммируются погрешности, допускаемые в процессе установки отдельных титров. Из этого вытекает, что приготовление исходного титранта всегда требует особенной тщательности. Ведь точность титра исходного раствора определяет точность титров установленных по нему растворов и, следовательно, точность титриметрического определения. Чтобы уменьшить эти погрешности, *титр раствора устанавливают по возможности в таких же условиях, какие будут при выполнении анализа*. Например, результаты определения могут быть правильными, если неверно калиброванную пипетку использовали как при установке титра раствора, так и при самом анализе. Поэтому для установки титра и выполнения анализа следует пользоваться одной и той же мерной посудой.

Иногда в практике технического и агрохимического анализа титрованные растворы готовят из *фиксаналов*, или *стандарт-титров*. Стандарт-титр — это запаянная стеклянная ампула с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,001 н. раствора. Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами как в виде растворов (серная и хлороводородная кислоты, гидроксиды натрия и калия), так и сухие (перманганат калия, карбонат или оксалат натрия и др.). В каждой коробочке с фиксаналами имеются стеклянный боек и стеклянная палочка.

Содержание ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки. Для этого в горло колбы вставляют воронку и вкладывают стеклянный боек, о который разбивают дно ампулы. Затем стеклянной палочкой пробивают отверстие в верхней части ампулы и дают содержимому ее полностью вытечь или высыпаться в колбу. Через образовавшееся отверстие ампулу тщательно ополаскивают водой из промывалки. После этого обмывают воронку, убирают ее и доводят объем раствора в колбе водой до метки.

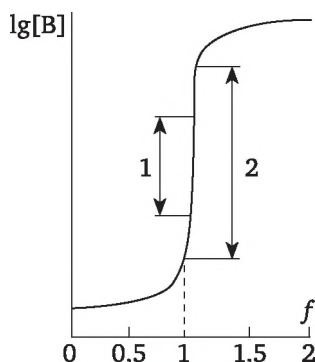
При правильном хранении титрованные растворы служат несколько месяцев, не изменяя своей концентрации. Особенно тщательной защиты от оксида углерода(IV) воздуха требуют растворы щелочей. Слянки, в которых хранятся титрованные растворы, обычно соединяют с бюреткой при помощи сифона. Это позволяет наполнять бюретку, не загрязняя раствор.

## 16.6. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации исходных веществ, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. Например, при окислительно-восстановительном титровании изменяются равновесные концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП); при изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется pH раствора. График зависимости параметра системы, свя-

занного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции, от состава раствора в процессе титрования называют *кривой титрования*.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. При построении кривых по осям координат можно откладывать разные величины. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (или отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получаются *логарифмические кривые* титрования. Если же по оси ординат откладывать концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получаются *линейные кривые* титрования.



**Рис. 16.2. Логарифмическая кривая титрования:**

- 1 — скачок титрования с погрешностью 0,1 %;  
2 — скачок титрования с погрешностью 1 %

По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта  $V(T)$  или степень оттитрованности  $f$ , вычисленную по уравнению (16.1).

Степень оттитрованности иногда выражается в процентах. Очевидно, что до ТЭ  $f < 1$  ( $< 100\%$ ), за ТЭ  $f > 1$  ( $> 100\%$ ), в ТЭ  $f = 1$  ( $100\%$ ).

В некоторых случаях продукты реакции титрования практически не влияют на равновесные концентрации анализируемого вещества  $[B]$  или титранта  $[T]$ . Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном титровании, при комплексонометрическом титровании продукты ( $H_2O$ , малорастворимое соединение или комплекс) практически выводятся из реакции. В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить логарифм концентрации  $[B]$  (или  $[T]$ ). Такие кривые титрования называют логарифмическими (рис. 16.2).

Если же продукты реакции каким-то образом влияют на равновесные концентрации анализируемого вещества  $[B]$  или титранта  $[T]$ , то при расчете  $[B]$  следует учитывать равновесные концентрации продуктов. Например, при титровании слабых кислот (или оснований) и окислительно-восстановительном титровании получаются сопря-



женные вещества: при титровании слабой кислоты — сопряженное основание, при титровании окислителя — его восстановленная форма. Переменный параметр (рН или ОВП) будет определяться отношением концентраций соответствующей сопряженной пары.

**Расчеты при построении кривой титрования.** Концентрация титранта в растворе до ТЭ ничтожно мала, поскольку при высоком значении константы равновесия реакции (а это одно из условий титрования) титрант практически весь тратится на взаимодействие с веществом В.

За ТЭ концентрация В ничтожно мала, поэтому за ходом титрования следят по изменению равновесной концентрации титранта:

$$[T] = \frac{V_T c_T - (V_{TЭ} c_T)}{V_0 + V_T} = c_T (f - 1) \frac{V_T}{V_0 + V_T}. \quad (16.18)$$

Если концентрация титранта значительно выше концентрации определяемого вещества, то множитель  $V_T / (V_0 + V_T)$  мало отличается от единицы и равновесные концентрации рассчитывают по формулам

$$[B] = c_0 (1 - f); \quad (16.19)$$

$$[T] = c_T (f - 1). \quad (16.20)$$

Если  $c_0 \approx c_T$ , то, учитывая изменение объема, получают формулы:

$$[B] = c_T \frac{(V_T - V_0)}{(V_0 + V_T)}; \quad (16.21)$$

$$[T] = c_T \frac{(V_T - V_0)}{(V_T + V_0)}, \quad (16.22)$$

где  $c_0$  — исходная молярная концентрация эквивалентов анализируемого вещества;  $c_T$  — молярная концентрация эквивалентов титранта;  $V_T$  — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования;  $V_0$  — исходный объем анализируемого вещества;  $V_{TЭ}$  — объем титранта, добавленный в момент точки эквивалентности.

Если  $c_0 \approx c_T$  и при этом пренебрегают изменением объема при титровании, то получают формулы (16.19), (16.20).

На кривых титрования имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения рассчитываемого (или измеряемого) параметра. Область резкого изменения называют *скачком титрования*. Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже должен быть скачок титрования. На величину скачка влияет ряд факторов: константа равновесия реакции, концентрация веществ, температура, ионная сила и др.

При визуальном обнаружении ТЭ пользуются индикаторами. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах уста-

новленного скачка титрования (необязательно в ТЭ). При этом точка изменения окраски индикатора (*конечная точка титрования*, КТТ) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательную, если заканчивается раньше). Очевидно, что для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо построение кривой титрования.

## 16.7. Измерительная посуда. Проверка вместимости мерной посуды

Из измерительной посуды в титриметрическом анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы, которые используют для точного отмеривания растворов. Рассмотрим основные правила пользования этой посудой.

**Бюретки** (см. рис. 16.1) служат для отсчета объема раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые — через 0,1 мл. Наиболее употребительны бюретки с резиновым затвором (рис. 16.3). Для титрования растворами перманганата калия, иода или нитрата серебра, разрушающими резину, применяют бюретки со стеклянными кранами.

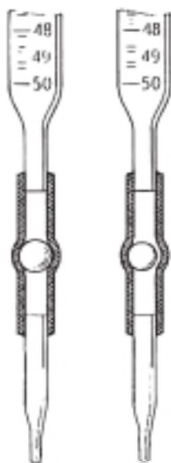


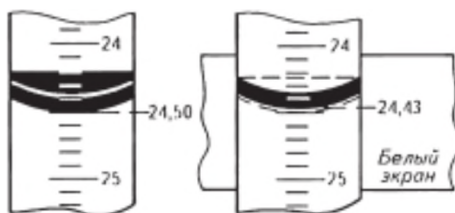
Рис. 16.3. Резиновый затвор бюретки со стеклянным шариком

Прежде чем воспользоваться бюреткой, ее моют, добиваясь, чтобы жидкость стекала со стенок равномерно, не оставляя капель. Затем бюретку 2—3 раза ополаскивают раствором, которым будут титровать.

С помощью воронки бюретку наполняют раствором выше нулевого деления, заполняют оттянутую резиновую трубку, следя, чтобы в ней

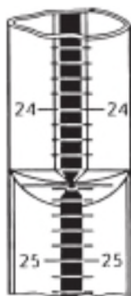
не оставалось воздуха. После этого обязательно убирают воронку и выпускают лишний раствор, устанавливая нижний мениск его на нулевом делении. Объем раствора, затраченный на титрование, определяют по изменению нижнего мениска. Отсчеты объема делают с точностью до сотых долей миллилитра. Выполнение отсчета затрудняется тем, что жидкость в бюретке имеет вогнутый мениск.

Поэтому глаз при отсчете следует держать точно на уровне жидкости. В противном случае, как показано на рисунке 16.4, отсчет будет сделан неправильно.



**Рис. 16.4. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаз:**  
правильный отсчет 24,43 мл; неправильный отсчет 24,50 мл

Особенно удобны бюретки, задняя стенка которых снабжена вертикальной цветной (обычно — синей) полосой на белом фоне. Отражаясь в мениске, она дает два сходящихся острия, которые значительно облегчают отсчет объема (рис. 16.5).



**Рис. 16.5. Отсчет по бюретке с цветной полосой**

Выполняя титрование, соблюдают следующие правила.

1. Каждое титрование начинают с нулевого деления шкалы, так как при этом лучше всего компенсируются погрешности калибровки бюретки.

2. Титрование производят медленно по каплям (3—4 капли в секунду).

3. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать вместимости одной бюретки. Вторичное наполнение ее раствором и повторный отсчет объема сильно снижают точность определения.

Рекомендуется расходовать на титрование примерно 10—20 мл раствора. Объемы меньше 10 мл измеряются с малой точностью, а ошибка хотя бы в  $\pm 0,02$  мл составляет уже  $0,02 \cdot 100/10 = 0,2\%$ .

После использования бюретки ее тщательно моют, наполняют водой и закрывают для предотвращения попадания пыли.

**Мерными пипетками** отмеривают и переносят определенные объемы жидкости из одного сосуда в другой. Обыкновенная пипетка имеет вид стеклянной трубки с цилиндрическим расширением посередине. Иногда применяют калиброванные пипетки.

Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Иначе оставшаяся в пипетке вода разбавит отмериваемый для титрования раствор и концентрация его изменится.

Наполненную пипетку переносят в колбу для титрования и, держа почти вертикально, прислоняют к стенке (рис. 16.6). Открыв верхнее отверстие, дают раствору стечь, ждут еще примерно 15 с и вынимают пипетку.



Рис. 16.6. **Выливание раствора из пипетки**

Не следует выдувать или встряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровке пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках. У хороших пипеток вместимостью 25—50 мл диаметр нижнего отверстия таков, что обеспечивает вытекание жидкости не менее чем за 30 с.

**Мерные колбы** используют для приготовления стандартных или анализируемых растворов. Перед употреблением колба должна быть

пропарена и вымыта. Чаще других употребляют колбы вместимостью 100, 250, 500 и 1000 мл.

Навеску вещества, необходимую для приготовления раствора, взвешивают на аналитических весах и переносят в колбу через воронку. Затем остатки вещества на воронке смывают небольшим объемом дистиллированной воды (15—20 мл). Раствор в колбе перемешивают круговыми движениями до полного растворения вещества. Колбу наполняют дистиллированной водой через стеклянную воронку до начала горлышка колбы, воронку убирают и осторожно, по каплям, прибавляют из пипетки воду, пока нижний край мениска жидкости не коснется черты. Если по ошибке уровень жидкости поднимется выше черты, то работу нужно будет повторить.

**Мерные цилиндры и мензурки** используют только для приблизительного отмеривания раствора, так как большой диаметр их снижает точность отсчета. Например, если для пипеток ошибка в определении объема не превышает 0,02—0,03 мл, то для мерных цилиндров она достигает 0,2—0,3 мл.

**Проверка вместимости мерной посуды.** Калибрование мерной посуды производится на заводе. При этом допускается некоторая ошибка, максимальная величина которой предусмотрена техническими условиями. Например, погрешность калибровки пипетки вместимостью 10 мл может составлять  $\pm 0,02$  мл. Это значит, что действительная вместимость пипетки колеблется от 9,98 до 10,02 мл. Использование пипеток с такой погрешностью калибровки дает ошибку определения около 0,2 %. Чтобы избежать ошибок при измерении объемов жидкостей, нужно проверять вместимость мерной посуды.

Вместимость сосуда проверяют взвешиванием вмещаемой им воды. Известно, что при 4 °С и взвешивании в вакууме 1 мл воды имеет массу ровно 1 г. Однако воду приходится взвешивать не при 4 °С, а при комнатной температуре, и не в вакууме, а на воздухе. Поэтому, строго говоря, в результаты взвешивания следует вносить поправки на изменение плотности воды и вместимости сосуда при разных температурах, а также на потерю массы тела в воздухе. Но обычно учитывают только изменение плотности воды, имеющее наибольшее значение.

Проверяя вместимость мерной колбы, ее тщательно моют, высушивают и взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г. Наполняют колбу дистиллированной водой точно до метки, снова взвешивают на тех же весах и по разности находят массу воды в колбе. Затем измеряют температуру воды и, пользуясь таблицей ее плотности при разных температурах, вычисляют истинную вместимость колбы. Например: масса воды в мерной колбе вместимостью 250 мл составила 250,06 г; вода имела температуру 18 °С, при которой плотность ее равна 0,99756 г/см<sup>3</sup>. Тогда истинная вместимость составляет  $250,06 : 0,99756 = 250,76$  мл.

Вместимость бюретки проверяют следующим образом. Тщательно вымытую бюретку наполняют до нулевого деления водой, температура

которой предварительно измерена. Берут бюкс и взвешивают его (с точностью до 0,001 г) сначала пустой, а затем после каждых 5 мл воды, прилитых в него из бюретки. Массу каждых 5 мл воды делят на ее плотность при данной температуре и таким образом вычисляют истинную вместимость определенной части бюретки. В табл. 16.1 приводятся примерные результаты проверки бюретки вместимостью 25 мл (масса пустого бюкса 34,802 г, температура воды 18 °С, плотность воды при этой температуре 0,99756 г/см<sup>3</sup>). Разумеется, воду взвешивают в закрытом бюксе.

Таблица 16.1

Проверка вместимости бюретки

Налито в бюкс воды из бюретки V, мл	Масса бюкса m, г	Масса прилитого объема воды (m – 34,802), г	Истинный объем данной части бюретки, мл	Поправка для данной части бюретки $\Delta V = V_1 - V$ , мл
0	34,802	—	—	—
5	39,814	5,012	5,03	+0,03
10	44,744	9,942	9,97	–0,03
15	49,792	14,990	15,02	+0,02
20	54,706	19,904	19,95	–0,05
25	59,700	24,898	24,95	–0,05

Чтобы проверить вместимость пипетки, наполняют ее водой до черты, выливают воду в бюкс, предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г, снова взвешивают бюкс и вычисляют поправку так же, как при проверке вместимости мерной колбы.

Например, оказалось, что пипетка вместимостью 25 мл вмещает 24,920 г воды, имеет температуру 17 °С и плотность 0,99774 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, истинная вместимость пипетки равна  $24,920 : 0,99774 = 24,98$  мл.

## 16.8. Примеры расчетов в титриметрии

В основе вычислений лежит описанный выше (см. параграф 16.1) принцип: вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах. Так, в кислотно-основном титровании до точки эквивалентности всегда расходуется одинаковое число эквивалентов кислоты и основания. Следовательно, при одинаковой молярной концентрации эквивалентов  $c_{\text{эк}}$  реагирующих веществ реакции идут между их равными объемами. Например, на титрование 10 мл 0,1 н. раствора любой кислоты расходуется такой же объем 0,1 н. раствора любой щелочи.

**Расчет массы навески стандартного вещества для приготовления титранта.** Массу навески  $m(B)$  стандартного вещества В, необхо-



димую для получения раствора с заданной молярной концентрацией эквивалентов  $c_{\text{эк}}(\text{В})$ , рассчитывают по формуле

$$m(\text{В}) = c_{\text{эк}}(\text{В}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{В}) \cdot V_{\text{р}}, \quad (16.23)$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{В})$  — молярная масса эквивалентов стандартного вещества В, г/моль;  $V_{\text{р}}$  — объем раствора, л.

#### Пример

Приготовьте 100 мл 0,1 н. раствора карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

*Решение.* Вычисляем молярную массу эквивалентов карбоната натрия (см. п. 1.4):

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{z_{\text{эк}}},$$

$z_{\text{эк}}$  — эквивалентное число, равно 2.

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 : 2 = 52,9950 \text{ г/моль.}$$

Затем находим массу навески:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 52,9950 \cdot 0,1 = 0,52995 = 0,5300 \text{ г.}$$

**Вычисление результатов титриметрических определений.** Результаты анализа в титриметрии вычисляют различными способами.

**1. Вычисление результатов при выражении концентрации раствора через титр по определяемому веществу.** Заводские и агрохимические лаборатории используют этот способ при массовых определениях одного и того же элемента в большом количестве проб.

#### Пример

Вычислите содержание гидроксида калия в анализируемом растворе, если на титрование было израсходовано 15 мл хлороводородной кислоты с титром 0,003647 г/мл.

*Решение.* Для вычислений воспользуемся уравнениями (16.14), (16.15).

Титр кислоты  $\text{HCl}$  по гидроксиду калия равен

$$T_{(\text{HCl}/\text{KOH})} = T(\text{HCl}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{KOH}) / M_{\text{эк}}(\text{HCl});$$

$$T_{(\text{HCl}/\text{KOH})} = (0,003647 \cdot 56,11) : 36,47 = 0,005611 \text{ г/мл.}$$

Находим массу гидроксида калия в анализируемом растворе:

$$m(\text{KOH}) = 0,005611 \cdot 15 = 0,08416 \text{ г.}$$

В учебных и научных лабораториях результаты определений обычно вычисляют исходя из концентрации раствора. Ход вычислений зависит от того, выполняют титрование объемным методом (пипетирование) или методом отдельных навесок.

**2. Вычисление результатов при титровании по объемному методу (пипетирование).** При этом используют уравнение (16.2)  $c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})$ .

### Пример

В мерную колбу вместимостью 100 мл перенесли 0,6504 г технической щавелевой кислоты, растворили и довели объем раствора водой до метки. Пипеткой брали по 10,00 мл полученного раствора и титровали 0,1026 н. раствора гидроксида натрия, расход которого в среднем составил 9,85 мл. Определите массовую долю (%)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в технической щавелевой кислоте.

*Решение.* Вычисляем концентрацию раствора щавелевой кислоты:

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)},$$

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (0,1026 \cdot 9,85) : 10,00 = 0,1011 \text{ моль/л.}$$

Затем находим массу  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 л раствора. При этом исходим из того, что щавелевая кислота превращается в  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , следовательно, молярная масса эквивалентов ее равна 1/2 молярной массы, т. е.  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,06 : 2 = 63,03 \text{ г/моль}$ . Поэтому

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_p,$$

где  $V_p$  — общий объем раствора щавелевой кислоты, л.

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1011 \cdot 63,03 \cdot 0,1 = 0,6372 \text{ г.}$$

Следовательно, массовая доля (%)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{навески})} \cdot 100 \%;$$

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,6372 : 0,6504 = 0,9797, \text{ или } 97,97 \%.$$

**3. Вычисление результатов при титровании методом отдельных навесок.** В этом случае уравнение  $c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})$  не может быть использовано, так как навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды. Вычисляют результат, исходя из того, что при титровании вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах (уравнение (16.8)).

### Пример

Какова массовая доля (%)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\\text{O}$  в техническом образце щавелевой кислоты, если на титрование 0,1500 г его пошло 25,60 мл 0,09002 н. раствора NaOH?

*Решение.* Вычисляем, сколько молярных масс эквивалентов NaOH содержалось в 25,60 мл раствора и участвовало в реакции:

1000 мл раствора NaOH содержит 0,09002 молярных масс эквивалентов NaOH;

25,60 мл раствора NaOH содержит  $x$  молярных масс эквивалентов NaOH:

$$x = (25,60 \cdot 0,09002) : 1000 = 0,002305 \text{ молярных масс эквивалентов NaOH.}$$

Но при титровании 1 моль эквивалентов вещества взаимодействует с 1 моль эквивалентов другого. А это означает, что в реакции участвовало

также 0,002305 молярных масс эквивалентов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Молярная масса эквивалентов щавелевой кислоты равна 63,03 г/моль. Следовательно, анализируемый раствор содержит:  $0,002305 \cdot 63,03 = 0,1453$  г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В массовых долях (%) это составляет:

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / m(\text{образца}),$$

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1453 \text{ г} : 0,1500 \text{ г} = 0,9687 \text{ (96,87 \%)}.$$

## 16.9. Значение титриметрического анализа в агрохимии, почвоведении, зоотехнии

Достоинства титриметрии — доступность оборудования, простота в использовании, достаточная экспрессность анализа, высокая точность — обеспечили ему широкое применение в сельскохозяйственном анализе. В агрохимии, почвоведении этот метод анализа является стандартным для определения основных химических показателей при анализе почв, удобрений: содержание органического вещества, различные виды кислотности почв и удобрений, щелочность почвы и воды, содержание ионов кальция и магния.

В зоотехнии титриметрический анализ незаменим при определении показателей качества животноводческой продукции: кислотность, иодное число, число омыления, перекисное число, кислотное число и др.

В настоящее время титриметрический анализ активно развивается за счет использования инструментальных методов анализа для фиксации точки эквивалентности. Это позволяет использовать титриметрию в автоматизированных системах контроля качества воды, выпускаемой продукции, при выполнении серийных анализов в различных исследованиях.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем отличия титриметрического анализа от гравиметрического?
2. Что такое точка эквивалентности, как ее определяют?
3. Перечислите методы титриметрического анализа.
4. Чему равны молярные массы эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в реакциях полной нейтрализации и неполной нейтрализации?
5. Что такое титр раствора? Какова масса  $\text{HNO}_3$ , содержащаяся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,006300 г/мл?

Ответ: 3,15 г.

6. Титр раствора  $\text{HCl}$  равен 0,003592 г/мл. Вычислите молярную концентрацию раствора.

Ответ: 0,09858 н.

7. Имеется 0,1205 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определите его титр.

Ответ: 0,00590 г/мл.

8. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{HNO}_3$  затрачено 15,00 мл 0,1200 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите молярную концентрацию, титр и массу  $\text{HNO}_3$  в 250 мл раствора.

Ответ: 0,09000 н.;  $T = 0,005672$  г/мл;  $m = 1,418$  г.

9. Какой объем 0,1500 н. раствора NaOH пойдет на титрование: а) 21,00 мл 0,1133 н. раствора HCl; б) 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810?

Ответ: а) 15,85 мл; б) 14,63 мл.

10. Какова молярная концентрация эквивалентов раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученного растворением 1,7334 г ее в мерной колбе вместимостью 250 мл?

Ответ: 0,1100 н.

11. Что такое первичные стандартные растворы? Каковы требования, предъявляемые к первичным стандартным веществам?

12. Почему, устанавливая титр раствора, пользуются той же мерной посудой, что и при выполнении самого определения?

13. Как выполняют титрование методом пипстирования и методом отдельных навесок?

14. Какую массовую долю (%) карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию навески в 0,2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1979 н. HCl?

Ответ: 96,50 %.

15. Какой смысл заключен в выражениях:  $T_{(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)}$  и  $T_{(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})}$ ? Вычислите титр HCl по карбонату натрия, если титр самой кислоты равен 0,003647 г/мл.

Ответ: 0,005296 г/мл.

## Глава 17

# КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

Кисотно-основное титрование было теоретически охарактеризовано в 1806 г. Ф. А. Декруазилем (1751—1825), который ввел в практику титрования бюретки, пипетки, мерные колбы. Ж. Л. Гей-Люссак в 1827 г. усовершенствовал методы алкали- и ацидометрии. Простота в исполнении, доступность оборудования и высокая точность определения в сочетании с современными методами фиксирования точки эквивалентности позволяют автоматизировать аналитическое определение кислотности в различных средах: вода, соки, безалкогольные напитки, растительные и почвенные вытяжки и т. п.

Как бы ни был автоматизирован процесс титрования, аналитик должен хорошо знать основные закономерности кислотно-основного титрования и уметь:

- правильно выбрать индикатор при титровании различных кислот и оснований;
- приготовить нужный титрант;
- построить кривую титрования;
- определить конечную точку титрования в пределах допустимой погрешности;
- рассчитать содержание определяемого компонента по результатам титрования.

### 17.1. Сущность кислотно-основного титрования

Кислотнo-основное титрование — метод определения концентрации кислот, оснований, солей, основанный на взаимодействии между кислотой и основанием. В водных растворах происходит соединение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  с образованием малодиссоциирующих молекул воды:



Метод кислотнo-основного титрования называют также методом нейтрализации. В качестве титрантов используют растворы сильных

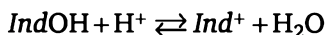
кислот —  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*ацидиметрия*) и растворы щелочей —  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  (*алкалиметрия*). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к первичным стандартным веществам, поэтому концентрацию растворов, приготовленных из этих веществ, устанавливают стандартизацией. Следовательно, титранты в кислотно-основном титровании являются *вторичными стандартными растворами*.

Для стандартизации растворов кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) чаще всего используют тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура) или безводный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для стандартизации растворов щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) чаще всего используют дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов. Конечная точка титрования не всегда совпадает с точкой эквивалентности, поэтому даже при правильном выборе индикатора допускается погрешность, называемая *индикаторной ошибкой титрования*. Неправильный выбор индикатора может исказить результаты анализа. Рассмотрим теорию индикаторов и правила их выбора при различных случаях титрования.

## 17.2. Индикаторы кислотно-основного титрования

**Индикаторы кислотно-основного титрования** — слабые органические кислоты (или слабые основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Поэтому они носят общее название кислотно-основных индикаторов. Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют *основными индикаторами* и обозначают  $\text{IndOH}$ , где  $\text{Ind}$  — катион индикатора. Такие индикаторы диссоциируют по схеме



Индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, называют *кислотными индикаторами* и обозначают  $\text{HInd}$ . Молекула такого индикатора играет роль донора протона, т. е. дает при диссоциации катион  $\text{H}^+$  и анион  $\text{Ind}^-$ . Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы должны отвечать следующим основным требованиям:

- окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде;
- изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым;
- окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения  $\text{pH}$  раствора;

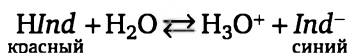


— индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи;

— индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Для объяснения природы изменения окраски кислотно-основных индикаторов предложены различные теории: ионная, хромофорная, ионно-хромофорная.

**Ионная теория** была предложена В. Оствальдом (1853—1932). Согласно ей нейтральная и ионизированная формы индикатора обладают различной окраской. Например, индикатор — слабая кислота  $HInd$ . В водном растворе индикатора устанавливается равновесие:



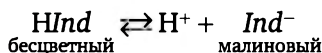
При увеличении концентрации ионов водорода (понижение pH раствора) равновесие диссоциации индикатора будет смещаться влево — в сторону молекулярной формы индикатора, концентрация которой будет повышаться и при определенном значении pH будет преобладать в растворе, придав ему красный цвет. Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (повышении pH), т. е. при добавлении щелочи к раствору, равновесие диссоциации индикатора будет смещаться вправо — в сторону ионизированной формы индикатора ( $Ind^-$ ), концентрация ее будет повышаться по мере увеличения pH и при определенном значении pH раствор окрасится в синий цвет — ионизированная форма индикатора будет преобладать в растворе. В табл. 17.1 указана окраска недиссоциированных молекул и ионов некоторых индикаторов.

Таблица 17.1

Окраска некоторых индикаторов

Индикатор	Окраска недиссоциированных молекул	Окраска ионов
Метиловый оранжевый	Красная	Желтая
Метиловый красный	Красная	Желтая
Лакмус	Красная	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая
Тимолфталеин	Бесцветная	Синяя
Бромтимоловый синий	Желтая	Синяя

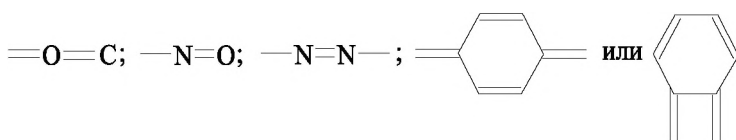
Если упрощенно обозначить молекулы фенолфталеина через  $HInd$ , а анионы его — через  $Ind^-$ , то уравнение диссоциации будет иметь вид



При добавлении к раствору, содержащему фенолфталеин, немного щелочи введенные ионы  $\text{OH}^-$  станут связывать протоны с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо и накопление анионов  $\text{Ind}^-$  вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

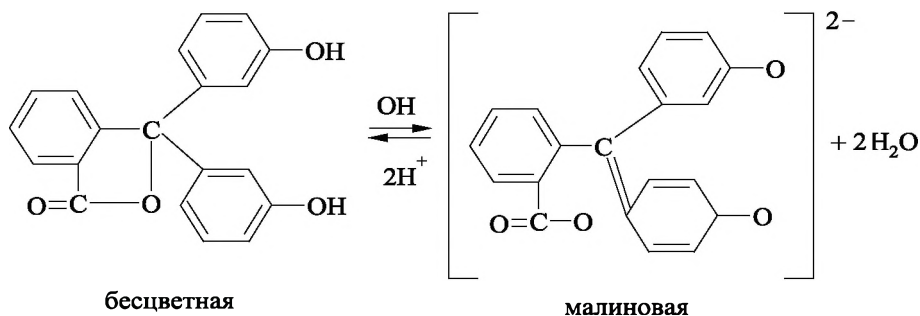
Ионная теория обладает рядом недостатков: она не объясняет механизм и кинетику процесса изменения окраски индикаторов; не учитывает строения их молекул и др.

**Хромофорная теория кислотно-основных индикаторов** объясняет наличие окраски присутствием в молекулах индикаторов **хромофорных групп** (хромофоров). Хромофоры (носители цветности), т. е. особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподеленными парами электронов:

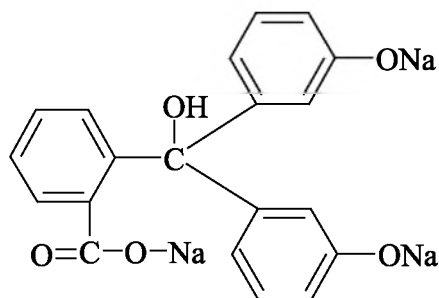


Последняя группировка атомов называется **хиноидной**. При изменении pH раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски индикаторов, согласно хромофорной теории, — это результат изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов это связано с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Типичный одноцветный индикатор — **фенолфталеин**. При  $\text{pH} < 8$  молекулы его не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. Однако при действии щелочи на фенолфталеин ( $\text{pH} 8\text{—}10$ ) образуется анион, который включает хиноидную группировку и обеспечивает малиновую окраску.

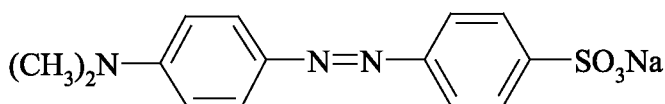


Дальнейшее увеличение pH (до 13—14) вызывает новую перегруппировку, в результате чего получается соль, лишенная хиноидной группировки и поэтому бесцветная:

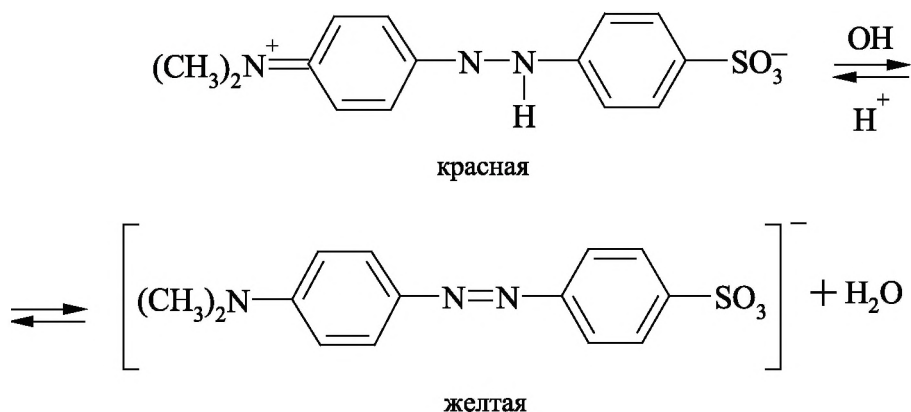


Вследствие этого фенолфталеин обесцвечивается при действии большого избытка щелочи.

Типичным двухцветным индикатором можно считать *метиловый оранжевый*:



В водном растворе он оранжевый, при  $\text{pH} < 3,1$  приобретает красную, а при  $\text{pH} > 4,4$  желтую окраску. Объясняется это тем, что азот азотгруппы индикатора обладает свойством присоединять катион  $\text{H}^+$  кислоты и индикатор превращается в ион красного цвета. Таким образом, при действии кислот наблюдается переход желтой окраски метилового оранжевого в красную, а при действии оснований происходит обратное превращение. Иначе говоря, кислотно-основные индикаторы могут существовать в двух взаимопереходящих (таутомерных) формах, имеющих различную окраску.



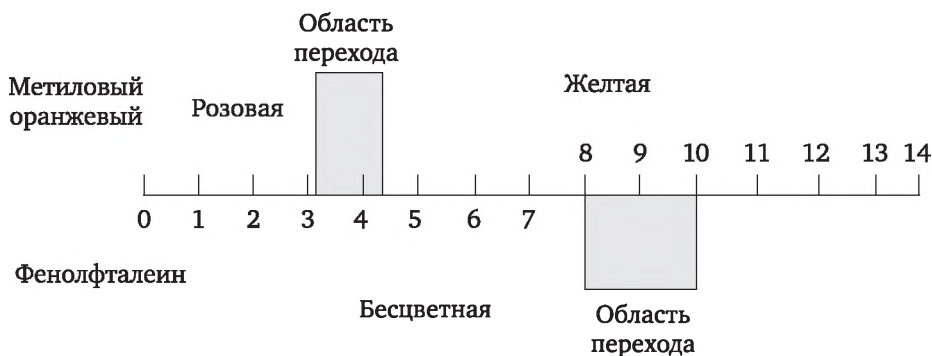
Хромофорная теория объясняет наличие окраски, но не объясняет причины таутомерных превращений и изменения окраски индикатора при изменении  $\text{pH}$  раствора, а также того факта, что окраска некоторых индикаторов может меняться мгновенно, по типу ионных реакций.

**Ионно-хромофорная теория** объединяет представления ионной и хромофорной теорий. Согласно этой теории кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, причем молекула индикатора и ионная форма индикатора содержат разные хромофоры. Переход из одной формы в другую происходит под действием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , поскольку одна из форм индикатора является слабой органической кислотой или слабым основанием. На окраску индикаторов влияет также присутствие в соединениях других группировок, называемых *ауксохромами*. К последним относят группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и их производные, содержащие те или иные радикалы, например группы  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и т. п. В противоположность хромофорам ауксохромы сами не сообщают окраску индикаторам, но обладают свойством усиливать действие хромофоров, повышая интенсивность вызываемой ими окраски.

В растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят равновесные процессы диссоциации молекул и внутримолекулярных перегруппировок одних форм индикаторов в другие, отличающихся по своему строению. Таким образом, изменение цвета индикатора в результате присоединения ионов водорода при действии кислот или отнятия ионов  $\text{H}^+$  при действии оснований сопряжено со смещением ионных равновесий индикатора, связанных с изменением его структуры. Свойство молекул различных индикаторов диссоциировать в нейтральной среде характеризуют константами диссоциации. Например, у метилового оранжевого  $K_d = 10^{-4}$ , у лакмуса  $K_d = 10^{-8}$ , а у фенолфталеина  $K_d = 10^{-9}$ . Следовательно, фенолфталеин является наиболее слабой органической кислотой из этих индикаторов.

Прибавление к любому раствору кислоты или щелочи влечет за собой изменение концентрации ионов  $\text{H}^+$  в нем, а следовательно, и pH. Перемена окраски у индикаторов также связана с изменением pH раствора. Однако каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений pH. Так, если к раствору кислоты прибавить несколько капель фенолфталеина и постепенно нейтрализовать кислоту щелочью, то концентрация ионов  $\text{H}^+$  станет постепенно уменьшаться, а pH раствора расти. Но индикатор останется бесцветным, как и до прибавления щелочи. Даже когда вся кислота будет нейтрализована и pH станет несколько больше 7, окраска раствора еще не изменится. Малиновое окрашивание фенолфталеина появится лишь при pH 9. По мере дальнейшего прибавления щелочи интенсивность окраски раствора будет увеличиваться, но только до pH 10. После этого окраска индикатора перестанет изменяться (рис. 17.1). Таким образом, интенсивность окраски фенолфталеина меняется в интервале pH от 8 до 10.

Интервал значений pH, в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называют *областью перехода индикатора*. Область перехода метилового оранжевого (см. рис. 17.1) находится в пределах pH от 4,4 до 3,1. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из желтой в розовую. При  $\text{pH} > 4,4$  он сохраняет желтую окраску, а при  $\text{pH} < 3,1$  — розовую.



**Рис. 17.1. Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях pH**

Для сужения области перехода окраски и увеличения контрастности применяют *смешанные индикаторы*, которые составляют из индикатора и красителя. При определенном значении pH цвет красителя является дополнительным к цвету индикатора, переход окраски — более контрастным.

В ходе титрования раствор приливают до отчетливого изменения окраски индикатора. Окраске индикатора, при которой заканчивают титрование, отвечает определенное значение pH, лежащее внутри области перехода. Значение pH, до которого титруют раствор с данным индикатором, называют *показателем титрования этого индикатора* (pT).

На область перехода окраски индикатора (положение и интервал) влияют все факторы, от которых зависит константа равновесия (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), а также концентрация индикатора. Интервал перехода окраски индикатора смещается при нагревании: незначительно — у сульфопфталеинов и фталеинов (индикаторов-кислот), существенно — у азоиндикаторов и других индикаторов-оснований. Это связано с увеличением значения постоянной воды  $K_{H_2O}$ . Область перехода окраски метилового оранжевого, тропеолина и др. смещается в кислую область, например у метилового оранжевого от 3,1—4,4 при 20 °C до 2,5—3,7 при 100 °C.

Из посторонних веществ отметим влияние диоксида углерода и веществ, образующих коллоидные системы. За счет диоксида углерода pH водного раствора уменьшается, поэтому все индикаторы с  $pT > 4$  чувствительны к  $CO_2$ . На индикаторы сильно влияет присутствие веществ, состоящих из макромолекул, например белков, образующих коллоидные системы. Во-первых, наблюдается взаимодействие кислотных и основных групп белков и индикаторов, во-вторых, индикаторы адсорбируются на поверхности коллоидных частиц (индикаторы-основания — на отрицательно заряженных, а индикаторы-кислоты — на положительно заряженных). Погрешность за счет присутствия коллоидных систем называют *белковой ошибкой* титрования.

В табл. 17.2 приведены значения показателей титрования кислотно-основных индикаторов.

Следовательно, титрование с фенолфталеином заканчивают, когда раствор имеет щелочную реакцию, с метиловым оранжевым и метиловым красным — при кислой среде раствора. Таким образом, титрование с различными индикаторами прекращают при разных значениях  $pH$ , обычно не совпадающих с точкой нейтральности.

Таблица 17.2

**Кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	Область перехода $pH$	Показатель титрования $pT (pH)$	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0—1,8	1,0	Желтая → фиолетовая
Тимоловый синий	1,2—2,8	2,0	Красная → желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	4,0	Красная → желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9—5,4	4,5	Желтая → синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	5,5	Красная → желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	7,0	Желтая → синяя
Феноловый красный	6,9—8,4	7,5	Желтая → красная
Тимоловый синий	8,0—9,6	8,8	Желтая → синяя
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,0	Бесцветная → красная
Тимолфталеин	9,3—10,5	10,0	Бесцветная → синяя
Ализариновый желтый	9,7—12,0	11,0	Бледно-желтая → буро-красная
Лакмус	5,0—8,0	7,0	Красная → синяя
Тропеолин 00	1,3—3,2	2,2	Красная → желтая

В практике агрохимического и технического анализа нередко применяют так называемые универсальные индикаторы, которые изменяют свою окраску при различных значениях  $pH$  (от 1 до 10). Цветные индикаторы очень удобны и в большинстве случаев дают при титровании вполне удовлетворительные результаты. Иногда применение их оказывается затруднительным или вовсе невозможным. Это относится, например, к титрованию мутных, окрашенных или очень разбавленных растворов кислот и оснований. Кроме того, для некоторых реак-



ций еще не найдены подходящие цветные индикаторы. Поэтому для нахождения точки эквивалентности при титриметрических определениях часто используют физико-химические методы. В ходе титрования наблюдают не изменение окраски индикатора, а изменение некоторых электрохимических показателей титруемого раствора: электрической проводимости (кондуктометрическое титрование), окислительно-восстановительного потенциала (потенциометрическое титрование), силы тока (амперометрическое титрование) и т. д. Преимущество определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов состоит в том, что вместо визуального наблюдения за изменением окраски индикатора используют специальные приборы для фиксирования точки эквивалентности.

### 17.3. Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования графически отображают зависимость изменения pH титруемого раствора от объема прибавленного титранта или степени оттитрованности  $f$ . По оси абсцисс откладывают объем прибавленного титранта или степень оттитрованности. По оси ординат прокладывают значения pH ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ) — получают логарифмическую кривую титрования. Анализ кривых титрования позволяет определить интервал  $\Delta\text{pH}$  раствора вблизи ТЭ, т. е. величину скачка на кривой титрования, и выбрать подходящий индикатор так, чтобы значение показателя титрования  $\text{pT}$  индикатора укладывалось внутри скачка pH на кривой титрования.

Для построения кривой кислотно-основного титрования рассчитывают значения pH титруемого раствора в различные моменты титрования: при pH исходного раствора; до точки эквивалентности; в точке эквивалентности и после точки эквивалентности.

В кислотно-основном титровании расчет pH в разные моменты титрования зависит от силы кислоты или основания, используемых в титровании. Различают следующие виды титрования:

- сильной кислоты сильным основанием;
- слабой кислоты сильным основанием;
- слабого основания сильной кислотой;
- многоосновных кислот сильным основанием;
- солей, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот.

**Титрование сильной кислоты сильным основанием.** При титровании сильной кислоты щелочью до ТЭ значение pH титруемого раствора определяется концентрацией исходной сильной кислоты. Для простоты расчетов допустим, что ионная сила раствора не изменяется, пренебрегаем изменением объема, принимаем значение степени диссоциации сильной кислоты равным единице. При этих

допущениях для расчета pH до точки эквивалентности можно пользоваться формулой

$$\text{pH} = -\lg c(\text{K}) - \lg(1 - f), \quad (17.1)$$

где  $c(\text{K})$  — концентрация сильной кислоты, моль/л;  $f$  — степень оттитрованности,  $f = V(\text{T})/V(\text{K})$ .

В ТЭ значение pH определяется концентрацией ионов водорода, поступающих за счет автопротолиза воды (если считать, что  $\text{CO}_2$  не поглощается),  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7. \quad (17.2)$$

Среда в ТЭ — нейтральная.

За ТЭ значение pH определяется избытком добавленного титранта — сильного основания по формуле

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{в} + \lg c(\text{T}) + \lg(f - 1), \quad (17.3)$$

где  $\text{pK}_\text{в}$  — постоянная воды ( $\text{pK}_\text{в} = 14$ );  $c(\text{T})$  — концентрация титранта (щелочи), моль/л.

### Пример

Титруемый раствор — 10,0 мл 0,1000 н. раствора HCl. Титрант — 0,1000 н. раствор NaOH, т. е.  $V(\text{K}) = 10$  мл,  $c(\text{K}) = 0,1$  моль/л,  $c(\text{T}) = 0,1$  моль/л.

До точки эквивалентности. Исходный раствор кислоты:  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $[\text{H}^+] = c(\text{K}) = 0,1$  моль/л ( $f = 0$ );

$$\text{pH}_0 = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-1} = 1.$$

1. Добавим в титруемый раствор 5 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 5 : 10 = 0,5$ ;

$$\text{pH}_1 = -\lg c(\text{K}) - \lg(1 - f) = -\lg 10^{-1} - \lg 5 \cdot 10^{-1} = 1 + 0,3 = 1,3.$$

2. Добавим в титруемый раствор кислоты 9 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 9 : 10 = 0,9$  — концентрация ионов водорода уменьшилась в 10 раз;

$$\text{pH}_2 = -\lg c(\text{K}) - \lg(1 - 0,9) = -\lg 0,1 - \lg 0,1 = 1 + 1 = 2.$$

3. Добавим в титруемый раствор кислоты 9,9 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 9,9 : 10 = 0,99$  — концентрация ионов водорода уменьшается в 100 раз;

$$\text{pH}_3 = 1 - \lg(1 - 0,99) = 1 + 2 = 3.$$

4. Добавим в титруемый раствор кислоты 9,99 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 9,99 : 10 = 0,999$  — концентрация ионов водорода уменьшается в 1000 раз;

$$\text{pH}_4 = 1 - \lg(1 - 0,999) = 1 + 3 = 4.$$

5. В точке эквивалентности  $\text{pH}_5 = 7$ .

После точки эквивалентности. 6. Добавим 10,01 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 10,01 : 10 = 1,001$  — в титруемом растворе избыток щелочи.

$$\text{pH}_6 = \text{p}K_{\text{в}} + \lg c(\text{T}) + \lg(f - 1);$$

$$\text{pH}_6 = 14 + \lg 0,1 + \lg(1,001 - 1) = 14 - 1 - 3 = 10.$$

7. Добавим 10,1 мл 0,1 н. раствора NaOH:  $f = 10,1 : 10 = 1,01$  — в растворе избыток щелочи (0,1 мл);

$$\text{pH}_7 = 14 + \lg 0,1 + \lg(1,01 - 1) = 14 - 1 - 2 = 11.$$

Проведенные расчеты представлены в табл. 17.3.

Результаты этих вычислений изображают графически: на оси абсцисс откладывают степень оттитрованности, а на оси ординат — соответствующие значения pH раствора. Получающийся график называют *кривой титрования*. На графике видно, что в конце титрования сильной кислоты сильным основанием происходит резкий скачок в изменении pH раствора.

Таблица 17.3

Изменение pH раствора при титровании сильной кислоты сильным основанием

Точка титрования	V(T), добавлено NaOH, мл	$f = \frac{V(\text{T})}{V(\text{K})}$	Состав раствора	Определяющие pH компоненты	Значение pH
0	0	0	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	1,0
1	5	0,50	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	1,3
2	9	0,90	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	2,0
3	9,9	0,99	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	3,0
4	9,99	0,999	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	4,0
5(ТЭ)	10	1,000	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	7,0
6	10,01	1,001	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	10,0
7	10,1	1,01	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	11,0

За время нейтрализации 99,9 % кислоты pH постепенно растет от 1 до 4, т. е. всего на три единицы. Зато при переходе от 0,1 % избытка HCl к 0,1 % избытка NaOH pH раствора резко увеличивается (с 4 до 10). Это означает, что добавление одной капли щелочи в конце титрования понижает концентрацию ионов H<sup>+</sup> с 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-10</sup> М, или в миллион раз (при повышении температуры и понижении концентрации растворов величина скачка pH на кривой несколько уменьшается).

В результате резкого изменения pH раствора от последней капли щелочи происходит и резкое изменение окраски индикатора. При отсутствии скачка pH на кривой окраска индикатора изменялась бы постепенно и определить конечную точку титрования было бы невозможно.

Кривая титрования 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия показана на рис. 17.2.

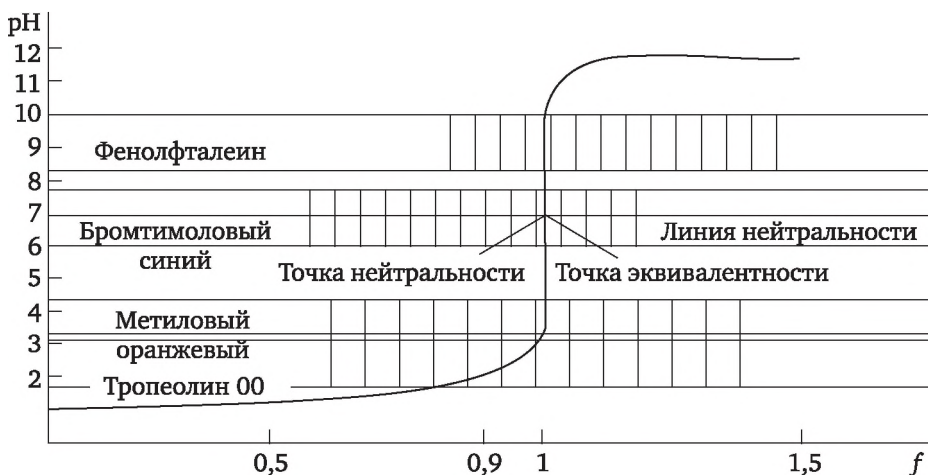


Рис. 17.2. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием и области перехода индикаторов

При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (pH 7).

Зная особенности кривой титрования, выбирают подходящий индикатор. Для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых совпадают с пределами скачка pH на кривой. У фенолфталеина показатель титрования равен 9 ( $pT = 9$ ). Очевидно, что, применяя этот индикатор, титрование заканчивают в точке эквивалентности, а при некотором избытке щелочи, однако, он ничтожно мал. Ведь уже при избытке гидроксида натрия в 0,1 % pH раствора увеличивается до 10. Следовательно, с фенолфталеином раствор перетитровывают лишь на доли капли щелочи, чем вполне можно пренебречь.

У метилового оранжевого показатель титрования равен 4 ( $pT = 4$ ), а у метилового красного  $pT = 5,5$ . Оба показателя совпадают с интервалом скачка pH на кривой.

Для растворов с концентрацией не ниже 0,1 н. можно сделать следующий вывод: при титровании сильной кислоты сильным основанием пригоден любой из важнейших индикаторов метода нейтрализации (фенолфталеин, метиловый оранжевый и метиловый красный). Пригодны также бромтимоловый синий ( $pT = 8$ ) и тимолфталеин ( $pT = 10$ ).

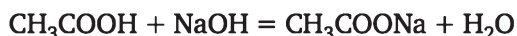
**Титрование слабой кислоты сильным основанием.** Кривую титрования слабой кислоты сильным основанием рассчитывают несколько иначе, так как при этом концентрацию ионов  $H^+$  уже нельзя приравнять к общей концентрации кислоты. Ее приходится вычислять с учетом константы диссоциации кислоты.

В начале титрования в растворе находится только слабая кислота (другими источниками ионов водорода можно пренебречь). В растворе кислоты при степени ее диссоциации менее 5 % концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_K c_K} \text{ и } pH = 1/2(pK_K + pc_K), \quad (17.4)$$

где  $K_K$  — константа диссоциации кислоты;  $c_K$  — концентрация слабой кислоты, моль/л;  $pK_K$  — показатель константы кислотности:  $pK_K = -\lg K_K$ ;  $pc_K$  — показатель концентрации кислоты:  $pc_K = -\lg c_K$ .

При титровании до ТЭ раствор представляет собой буферную смесь (в растворе слабая кислота и соль этой кислоты):



Концентрацию ионов водорода в такой буферной смеси и pH вычисляют по формулам

$$[H^+] = K_K \frac{c(K)}{c(\text{соли})}; \quad (17.5)$$

$$pH = pK_K - \lg c(K) + \lg c(\text{соли}), \quad (17.6)$$

где  $K_K$  — константа диссоциации кислоты;  $c(K)$  — концентрация раствора кислоты, моль/л;  $c(\text{соли})$  — концентрация соли в титруемом растворе, моль/л;  $pK_K$  — показатель константы кислотности,  $pK_K = -\lg K_K$ .

В ТЭ вся слабая кислота будет нейтрализована, и в растворе будет находиться только продукт ее нейтрализации — соль слабой кислоты и сильного основания (сопряженное основание), подвергающаяся гидролизу; среда становится слабощелочной.

Концентрацию ионов водорода в водных растворах солей слабых кислот и сильных оснований вычисляют по формуле

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_B \cdot K_K}{c(\text{соли})}}, \quad (17.7)$$

где  $K_B$  — постоянная воды:  $K_B = 10^{-14}$ ;  $K_K$  — константа диссоциации кислоты;  $c(\text{соли})$  — концентрация соли, моль/л.

Из формулы (17.7) следует, что значение pH равно

$$pH = -\lg[H^+] = -1/2 \lg K_B - 1/2 \lg K_K + 1/2 \lg c(\text{соли}),$$

или

$$pH = 0,5pK_B + 0,5pK_K + 0,5 \lg c(\text{соли}), \quad (17.8)$$

где  $pK_B = -\lg 10^{-14} = 14$ ;  $pK_K = -\lg K_K$ .

Выражение (17.8) можно записать в виде

$$pH = 7 + 0,5pK_K + 0,5 \lg c(\text{соли}). \quad (17.9)$$

После ТЭ основным источником ионов  $\text{OH}^-$  будет добавленное сильное основание, рН вычисляют по формуле (17.3)

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{в} + \lg c(\text{T}) + \lg(f - 1),$$

$$\text{или } \text{pH} = 14 + \lg c(\text{T}) + \lg(f - 1),$$

### Пример

Титруемый раствор — 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Титрант — 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ .

**Расчеты рН до точки эквивалентности.** Исходный раствор уксусной кислоты:  $\text{pH}_0 = 0,5\text{pK}_\text{к} - 0,5\lg c(\text{K})$ ;  $K_\text{к}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,82 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{pK}_\text{к} = -\lg 1,82 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,82 = 5 - 0,26 = 4,74;$$

$$\text{pH}_0 = 0,5 - 4,74 - 0,5\lg 0,1 = 2,37 + 0,5 = 2,87.$$

1. Добавим 5 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ :

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_\text{к} - \lg c(\text{K}) + \lg c(\text{соли}).$$

Найдем  $c(\text{K})$  и  $c(\text{соли})$ : коэффициент оттитрованности равен  $f = 5 : 10$ . Следовательно:  $c(\text{K}) = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05$  моль/л;  $c(\text{соли}) = c(\text{K})(f - 1) = 0,05$  моль/л;

$$\text{pH}_1 = 4,74 - \lg 0,05 + \lg 0,05 = 4,74.$$

2. Добавим 9 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ :  $f = 9 : 10 = 0,9$ .

$$c(\text{K}) = 0,1 \cdot (1 - f) = 0,1 - (1 - 0,9) = 0,01 \text{ моль/л}; \quad c(\text{соли}) = c(\text{K}) \cdot f = 0,1 \cdot 0,9 = 0,09 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH}_2 = 4,74 - \lg 10^{-2} + \lg 9 \cdot 10^{-2} = 4,74 + 2 - 1,05 = 5,69.$$

3. Добавим 9,9 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ :  $f = 9,9 : 10 = 0,99$ .

$$c(\text{K}) = 0,1(1 - 0,99) = 0,001 \text{ моль/л}; \quad c(\text{соли}) = 0,1 \cdot f = 0,009 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH}_3 = 4,74 - \lg 10^{-4} + \lg 9,9 \cdot 10^{-2} = 4,74 + 3 - (2 - 0,996) = 6,74.$$

4. Добавим 9,99 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ :  $f = 9,9 : 10 = 0,999$ .

$$c(\text{K}) = 0,19(1 - 0,999) = 0,0001 \text{ моль/л}; \quad c(\text{соли}) = 0,1 \cdot f = 0,0999 \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH}_4 = 4,74 - \lg 10^{-4} + \lg 9,99 \cdot 10^{-2} = 4,74 + 4 - (2 - 0,9977) = 7,74.$$

**Точка эквивалентности.** 5. Добавим 10 мл 0,1 н.  $\text{NaOH}$ :  $f = 10 : 10 = 1$ .  $c(\text{соли}) = c_0(\text{K})$ .

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 + 0,5\text{pK}_\text{к} + 0,5\lg c(\text{соли});$$

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 + 0,5 \cdot 4,74 + 0,5\lg 0,1 = 7 + 2,37 - 0,5 = 8,87.$$

**После точки эквивалентности.** 6. Добавим 10,01 мл 0,1 н. раствора щелочи — избыток щелочи 0,01 мл.

$$f = 10,01 : 10 = 1,001;$$

$$\text{pH}_5 = 14 + \lg 0,1 + \lg(1,001 - 1) = 14 - 1 - 3 = 10.$$



Слабая уксусная кислота посылает в раствор гораздо меньше ионов  $H^+$ , чем хлороводородная. Поэтому перед началом титрования  $pH$  0,1 н. раствора уксусной кислоты приблизительно равен 3, а не 1, как в случае с хлороводородной кислотой. В ходе титрования  $pH$  раствора уксусной кислоты все время остается выше, чем при тех же концентрациях хлороводородной кислоты.

Расчеты представлены в табл. 17.4.

Таблица 17.4

**Изменение  $pH$  раствора при титровании слабой кислоты сильным основанием**

Точка титрования	$V(T)$ (добавлено $NaOH$ ), мл	$f = \frac{V(T)}{V(K)}$	Состав раствора	Определяющие $pH$ компоненты	Значение $pH$
0	0	0	$CH_3COOH, H_2O$	$CH_3COOH$	2,87
1	5	0,50	$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1$	Буферная смесь	4,74
2	9	0,90	$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 0,1$	Буферная смесь	5,69
3	9,9	0,99	$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 0,01$	Буферная смесь	6,74
4	9,99	0,999	$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 0,001$	Буферная смесь	7,74
5(ТЭ)	10	1,0	$CH_3COO^-, H_2O$	$CH_3COO^-$	8,87
6	10,01	1,001	$CH_3COO^-, OH^-$	$OH^-$	10,0

Скачок на кривой начинается с более высокого значения  $pH$  и находится в щелочной области. Заканчивается он, как и в первом случае, при  $pH$  10, так как титрование производят тем же 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Чем слабее титруемая кислота, тем уже скачок на кривой титрования. Получающийся в результате титрования ацетат-ион  $CH_3COO^-$  гидролизуетсся с образованием некоторого избытка ионов  $OH^-$ . В связи с этим при титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности; в этом случае точка эквивалентности лежит в щелочной области при  $pH$  8,9.

Для титрования слабой кислоты сильным основанием в качестве индикатора используют фенолфталеин. Его показатель титрования ( $pT = 9$ ) лежит в пределах скачка  $pH$  на кривой и почти совпадает с точкой эквивалентности. Другие индикаторы (метиловый оранжевый, метиловый красный, бромтимоловый синий) не могут быть использованы в этом случае (показатели титрования их не входят в интервал скачка).

Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием представлена на рис. 17.3.

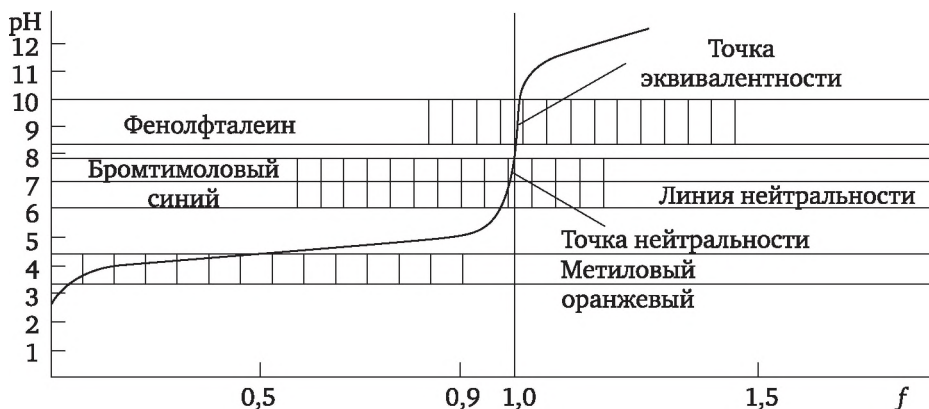


Рис. 17.3. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием и области перехода индикаторов

Интервал скачка pH на ней значительно уже, чем при титровании сильной кислоты. Он простирается от pH 7,74 (при избытке кислоты в 0,1 %) до pH 10 (при избытке щелочи в 0,1 %).

Рассматриваемый случай титрования имеет наибольшее применение в биологии и сельском хозяйстве, так как вытяжки из почв, растительного и животного материала содержат слабые органические кислоты.

**Титрование слабого основания сильной кислотой.** На рис. 17.4 показана кривая титрования 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Получающийся при этом хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидролизуетс с образованием некоторого избытка ионов  $\text{H}^+$ . Поэтому в данном случае точка эквивалентности должна находиться в кислотной области pH (pH < 7).

Рассчитаем значения pH в различные моменты титрования 10 мл 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты.

**Расчет pH исходного раствора слабого основания:**

$$\text{pH}_0 = 14 - 0,5(\text{pK}_o + \text{p}c_o), \quad (17.10)$$

где  $\text{pK}_o$  — показатель константы основности:  $\text{pK}_o = -\lg K_o$ ;  $\text{p}c_o$  — показатель концентрации основания:  $\text{p}c_o = -\lg c_o$ .

$$K_o(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,81 \cdot 10^{-5};$$

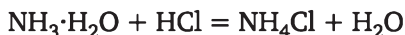
$$\text{pK}_o = -\lg 1,81 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,81 = 5 - 0,26 = 4,74;$$

$$c_o = 0,1 \text{ моль/л}; \text{p}c_o = -\lg 0,1 = 1.$$

Подставим найденные величины в уравнение (17.10):

$$\text{pH}_0 = 14 - 0,5(4,74 + 1) = 14 - 2,87 = 11,13.$$

**Расчет pH до точки эквивалентности.** 1. После начала титрования в растворе образуется соль слабого основания и сильной кислоты —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Одновременно присутствует и частично неоттитрованное слабое основание. Следовательно, в растворе образуется буферная система. Значение pH подобных буферных смесей рассчитывают по известной формуле (см. гл. 4):

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_o + \lg \frac{c_o}{c(\text{соли})}, \quad (17.11)$$

где  $c_o$  — концентрация слабого основания, моль/л;  $c(\text{соли})$  — концентрация образовавшейся соли, моль/л.

Значение pH в момент титрования, когда добавлено к 10 мл 0,1 н. раствора слабого основания 5 мл 0,1 н. раствора сильной кислоты, т. е. оттитровано 50 % основания,  $c_o = c(\text{соли})$ , равно:  $\text{pH}_1 = 14 - 4,74 + \lg c_o / c_{\text{соли}}$ ,  $c_o / c_{\text{соли}} = 1$ ,  $\lg c_o / c_{\text{соли}} = 0$ .  $\text{pH}_1 = 14 - 4,74 = 9,26$ .

2. Рассчитаем значение pH в момент титрования, когда добавлено 9 мл 0,1 н. раствора HCl, т. е. осталось неоттитрованным 10 % основания (1 мл), и концентрация основания уменьшилась в 10 раз:  $c_o = 0,01$  моль/л,  $c(\text{соли}) = 0,09$  моль/л:

$$\text{pH}_2 = 14 - 4,74 + \lg(0,01 : 0,09) = 9,26 - 0,96 = 8,30.$$

3. Рассчитаем значение pH в момент титрования, когда добавлено 9,9 мл 0,1 н. раствора HCl:  $c_o = 0,001$  моль/л;  $c(\text{соли}) = 0,099$  моль/л.

$$\text{pH}_3 = 14 - 4,74 + \lg(0,001 : 0,099) = 9,26 - 2 = 7,26.$$

4. Рассчитаем значение pH в момент титрования, когда добавлено 9,99 мл 0,1 н. раствора HCl:  $c_o = 0,0001$  моль/л;  $c(\text{соли}) = 0,0999$  моль/л.

$$\text{pH}_4 = 14 - 4,74 + \lg(0,0001 : 0,0999) = 9,26 - 3 = 6,26.$$

**5. Расчет pH в точке эквивалентности.** В ТЭ присутствует только соль слабого основания и сильной кислоты, которая подвергается гидролизу ( $c(\text{соли}) = 0,1$  моль/л):

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 - 0,5(\text{p}K_o + \lg c(\text{соли})); \quad (17.12)$$

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 - 0,5(4,74 - \lg 0,1) = 7 - 2,87 = 5,13.$$

**6. Расчет pH после точки эквивалентности.** После достижения ТЭ величина pH определяется концентрацией избытка титранта — сильной кислоты:  $\text{pH} = -\lg c(\text{T})$ .

Вычислим pH раствора при добавлении 10,1 мл 0,1 н. раствора HCl, т. е. добавим избыток 0,1 мл 0,1 н. раствора кислоты. Следовательно,

концентрация ионов водорода равна:  $[H^+] = c(K) \cdot (f - 1)$ ,  $f = 10,1 : 10 = 1,01$ ;  $[H^+] = 0,1 \cdot (1,01 - 1) = 0,001$  моль/л;  $pH_6 = -\lg 0,001 = 3$ .

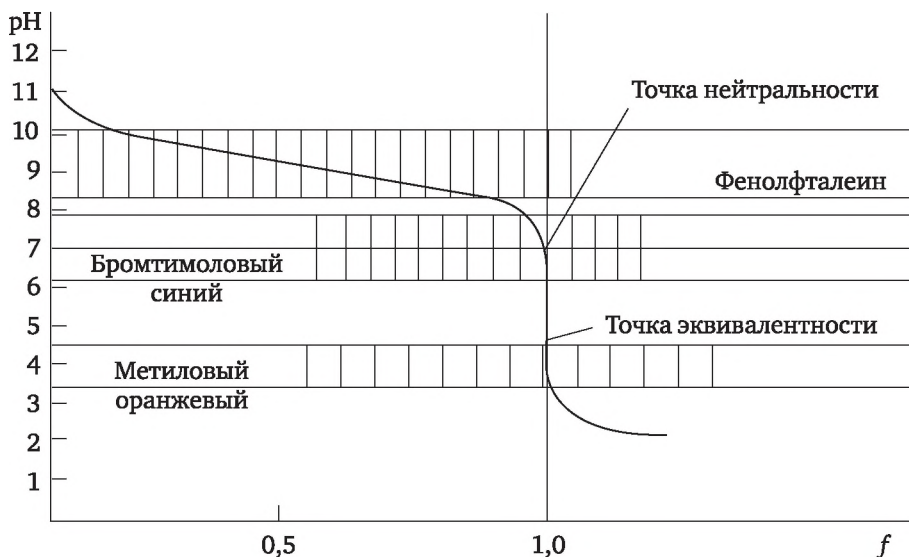
Результаты вычислений приведены в табл. 17.5.

По результатам расчетов pH строят кривую титрования (см. рис. 17.4).

Таблица 17.5

**Изменение pH раствора слабого основания ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) при титровании сильной кислотой (HCl)**

Точка титрования	V(T) (добавлено HCl), мл	$f = \frac{V(T)}{V(K)}$	Состав раствора	Определяющие pH компоненты	Значение pH
0	0	0	$NH_3 \cdot H_2O$	$NH_3 \cdot H_2O$	11,13
1	5	0,5	$NH_3 \cdot H_2O$ ; $NH_4Cl$	Буферная смесь	9,26
2	9	0,9	$NH_3 \cdot H_2O$ ; $NH_4Cl$	Буферная смесь	8,36
3	9,9	0,99	$NH_3 \cdot H_2O$ ; $NH_4Cl$	Буферная смесь	7,26
4	9,99	0,999	$NH_3 \cdot H_2O$ ; $NH_4Cl$	Буферная смесь	6,26
5 (ТЭ)	10	1	$NH_4Cl$	$NH_4^+$	5,13
6	10,1	1,01	$NH_4^+$ ; $H^+$	$H^+$	3



**Рис. 17.4. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой и области перехода индикаторов**

Кривая титрования слабого основания сильной кислотой (см. рис. 17.4) показывает, что точка эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой не совпадает с точкой нейтральности, а находится в кислой области (pH 5,13). Скачок титрования наблюдается в интервале 6,26—4.

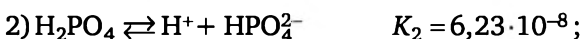
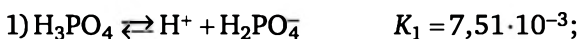
В этом случае для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый (pT = 4) и метиловый красный (pT = 5,5), показатели

титрования которых лежат в области скачка. Применение бромтимолового синего или фенолфталеина невозможно, так как их показатели титрования не совпадают с пределами скачка.

**Нейтрализация слабой кислоты слабым основанием.** Выше было показано, что при титровании слабой кислоты сильным основанием сужается интервал скачка pH на кривой в области кислотных его значений. Наоборот, при титровании слабого основания сильной кислотой интервал скачка уменьшается в щелочной области pH.

Если попытаться титровать слабую кислоту слабым основанием (или наоборот), то сужение интервала скачка pH происходит и в кислотной, и в щелочной области. Вследствие этого интервал скачка pH на кривой вовсе исчезает. Поэтому в данном случае нельзя ожидать и резкого изменения окраски индикаторов. Очевидно, что титрование слабой кислоты слабым основанием вообще безрезультативно и не проводится.

**Титрование многоосновных (полипротонных) кислот (и многокислотных оснований).** Многоосновные кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и т. п.), а также многокислотные основания ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и др.) диссоциируют по ступеням. Например, диссоциация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  протекает в три ступени:



Однако диссоциация по второй и третьей ступеням почти не происходит из-за того, что катионы  $\text{H}^+$ , образовавшиеся по первой ступени, смещают влево равновесия второй и третьей реакций. При титровании ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  щелочью сначала нейтрализуются ионы  $\text{H}^+$ , образовавшиеся по первой ступени диссоциации, и в точке эквивалентности наблюдается скачок pH (рис. 17.5). Если продолжать титрование, то далее будут нейтрализоваться ионы  $\text{H}^+$ , получившиеся по второй ступени диссоциации, а на кривой появляется второй скачок pH. Казалось бы, что в момент нейтрализации около точки эквивалентности должен произойти третий скачок pH. Однако он не наблюдается, так как pH растворов фосфата калия и гидроксида калия очень близки.

Таким образом, кривые титрования многоосновных (полипротонных) кислот (или многокислотных оснований) имеют несколько перегибов, отвечающих разным ступеням диссоциации. Чаще всего эти перегибы недостаточно четки, особенно около второй и третьей точек эквивалентности, но в отдельных случаях они бывают хорошо выражены. Разделение и отчетливое проявление этих скачков на кривой титрования зависят от величин констант последовательной ступенчатой диссоциации кислоты и от концентрации кислоты в титруемом рас-

творе. Скачки на кривой титрования проявляются более четко при условии, что константы диссоциации отличаются не менее чем в 10 000 раз.

Кривая титрования 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  изображена на рис. 17.5.

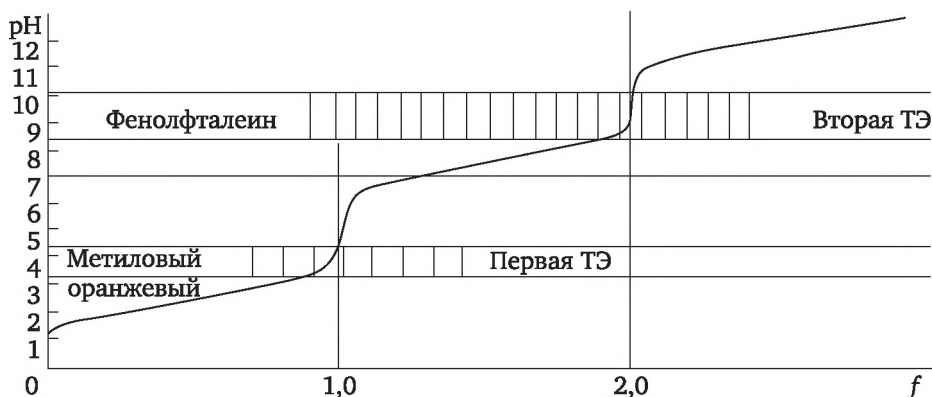
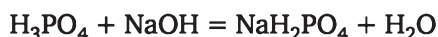


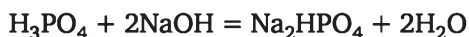
Рис. 17.5. Кривая титрования полипротонной (многоосновной) кислоты и области перехода индикаторов

При титровании ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  щелочью окраска метилового оранжевого изменяется в тот момент, когда вся кислота превратится в дигидрофосфат:



Объясняется это тем, что pH раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  приблизительно равен 4,5, т. е. лежит вблизи области перехода метилового оранжевого. Следовательно, ортофосфорная кислота титруется с метиловым оранжевым как одноосновная кислота. В этом случае молярная масса эквивалентов кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равна ее молярной массе.

С фенолфталеином ортофосфорная кислота титруется как двухосновная:



Раствор гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  имеет вследствие протолиза pH 9,7, лежащий в области перехода окраски фенолфталеина. Здесь молярная масса эквивалентов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равна 1/2 ее молярной массы.

Изменение окраски обоих индикаторов не бывает резким вследствие плавного изменения pH около точек эквивалентности. Поэтому рекомендуется титровать ортофосфорную кислоту щелочью в присутствии «свидетеля». Более резкому изменению окраски фенолфталеина способствует прибавление к раствору хлорида натрия.

В аналитической практике ортофосфорную кислоту титруют с разными индикаторами.

**1. Титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .** К раствору кислоты прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и титруют раствором  $\text{KOH}$  до окра-



ски, одинаковой со стандартным раствором. В качестве последнего служит 0,1 М раствор дигидрофосфата калия с метиловым оранжевым.

**2. Титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .** К раствору кислоты добавляют 1—2 капли фенолфталеина и избыток хлорида натрия. Затем титруют раствором КОН до появления слабой малиновой окраски. Титрование ортофосфорной кислоты щелочью до трехзамещенной соли невозможно.

**Факторы, влияющие на скачок титрования.** На величину скачка влияют все факторы, от которых зависят значения pH: константа диссоциации титруемого вещества, концентрация титруемого вещества и титранта, температура, ионная сила.

Чем слабее кислота, тем выше pH в начале титрования и в области буферного действия. Следовательно, ветвь кривой титрования до ТЭ смещается в щелочную область. В ТЭ образуется основание тем более сильное, чем слабее исходная кислота, следовательно, pH смещается также в щелочную область. В то же время ветвь за ТЭ остается неизменной, но в целом скачок уменьшается (рис. 17.6). Аналогично для оснований: чем слабее титруемое основание, тем скачок меньше и тем более он смещен в кислую область. Для кислот и оснований с константой диссоциации менее  $5 \cdot 10^{-8}$  ТЭ сливается с началом правой ветви кривой, т. е. скачок отсутствует. Так, нельзя оттитровать в водных растворах такие вещества, как  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_K = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ( $K_O = 1,5 \cdot 10^{-9}$ ) и т. п.

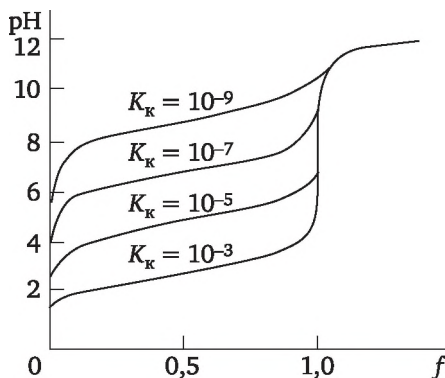


Рис. 17.6. Влияние силы кислоты на величину скачка титрования

Чем меньше концентрация титруемого вещества и титранта, тем уже скачок. Практически невозможно оттитровать сильные кислоты с концентрацией меньше  $10^{-4}$  М, а слабые — с концентрацией меньше  $10^{-2}$  М.

При изменении температуры сильно изменяется константа автопротолиза воды, входящая во многие формулы расчета pH. В результате при повышении температуры скачок уменьшается и смещается в более кислую область.

## 17.4. Порядок титрования

Правильное определение конечной точки титрования зависит не только от выбора индикатора, но и от принятого в работе порядка титрования. По методу нейтрализации титрование выполняют «от кислоты к щелочи», т. е. приливанием к кислоте щелочи из бюретки или, наоборот, «от щелочи к кислоте». При этом выбор индикатора имеет значение. Например, если, титруя «от кислоты к щелочи», воспользоваться метиловым оранжевым (или метиловым красным), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Но такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) титруют «от щелочи к кислоте». С фенолфталеином удобнее титровать «от кислоты к щелочи», так как при этом бесцветный раствор становится малиновым.

Иногда для лучшего определения конечной точки титруют с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, в данном случае метилового оранжевого, сколько их будет взято для титрования, и приливают из бюретки 1—2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и «свидетеля» была одинакова. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток кислоты, т. е. из затраченного объема ее вычитают объем двух капель (около 0,06 мл), пошедших на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Титрование со «свидетелем» представляет собой частный случай «холостого» титрования. Вообще же холостым называют титрование раствора, идентичного анализируемому (по объему, количеству индикатора и т. п.), но не содержащего определяемого вещества.

Наконец, правильное определение конечной точки титрования зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение конечной точки титрования. Но чем больше прибавляется индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для установления точки эквивалентности имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения. Опытным путем найдено, что на 10—15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю индикатора, а на 25 мл — не более 2 капель. Таким образом, *результат титриметрического определения зависит не только от выбора индикатора, но и от взятого его количества и от порядка титрования.*

## 17.5. Источники ошибок в кислотно-основном титровании

Наиболее существенными источниками ошибок в кислотноосновном титровании являются неточности измерения объемов растворов (этот источник общий для всех методов титриметрического анализа) и индикаторные ошибки (систематические), обусловленные несовпадением значений рН титруемого раствора в точке эквивалентности (ТЭ) и показателя титрования (рТ) используемого индикатора в конечной точке титрования (КТТ).

Рассмотрим влияние каждого из источников ошибок на точность кислотно-основного титрования.

**Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов.** Для проведения титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, измеряя его объем с помощью бюретки или пипетки.

Если раствор отбирают с помощью бюретки, то проводят два измерения объема раствора в бюретке: до и после отбора раствора. Случайная ошибка каждого такого измерения при использовании обычных лабораторных бюреток составляет примерно  $\pm(0,01—0,02)$  мл (v). Если объем отобранного раствора равен  $V$ , то максимальная случайная относительная ошибка  $\bar{\epsilon}$  измерения объема, взятого для титрования, составит для двух параллельных повторностей (в процентах):

$$\bar{\epsilon} = \pm \frac{v}{V} \cdot 100, \quad (17.13)$$

где  $v = 0,02 + 0,02 = 0,04$  мл.

При объеме отобранного раствора  $V = 20$  мл величина максимальной относительной ошибки измерения объема раствора с помощью бюретки составит:

$$\bar{\epsilon} = \pm(0,04 : 20) \cdot 100 \% = 0,2 \%.$$

Величину  $\bar{\epsilon}$  можно уменьшить, если увеличить объем  $V$  отбираемого раствора. Так, если  $V = 50$  мл, то согласно (17.13)

$$\bar{\epsilon} = \pm(0,04 : 50) \cdot 100 \% = 0,08 \%.$$

Напротив, при уменьшенном объеме  $V$  отбираемого раствора максимальная относительная ошибка его измерения увеличивается. Если, например, из бюретки отбирают всего  $V = 2$  мл раствора, то ошибка составляет заметную величину:

$$\bar{\epsilon} = \pm(0,04 : 2) \cdot 100 \% = 2 \%.$$

Поэтому при проведении титрования следует отбирать из бюретки раствор объемом не менее 20—30 мл.

Если раствор отбирают с помощью градуированной пипетки, то измерение проводят (хотя и не всегда) один раз, поэтому при прочих равных условиях максимальная ошибка измерения объема раствора уменьшается в 2 раза. Правда, иногда употребляют градуированные пипетки, предусматривающие не одно, а два измерения — по верхней и нижней метке. В таком случае максимальная относительная ошибка измерения объема раствора остается такой же, как и при использовании бюретки.

Расход титранта в типичном эксперименте измеряют с помощью бюретки, поэтому максимальная относительная ошибка измерения объема раствора, затраченного на титрование, также определяется формулой (17.13).

При проведении титрования обычно прибавляют одну каплю избыточного титранта, т. е. раствор слегка перетитровывают. Объем одной капли раствора, прибавленного из бюретки, часто составляет около 0,05 мл (хотя так бывает не всегда). В этом случае ошибка, связанная с перерасходом титранта, будет, очевидно, равна

$$\bar{\varepsilon}_1 = (0,05 : V) \cdot 100 \%$$

и при объеме раствора, затраченного на титрование, равном 20 мл, составит:  $\bar{\varepsilon}_1 = (0,05 : 20) \cdot 100 \% = 0,25 \%$ .

Суммарная максимальная относительная ошибка измерения объема титранта:

$$\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_1 = [(0,04 + 0,05) : 20] \cdot 100 \% = 0,45 \%$$

Ошибку измерения объема израсходованного титранта, обусловленную перерасходом одной избыточной капли титранта, можно устранить, вводя поправку на перерасход титранта, т. е. вычитая из общего объема израсходованного титранта объем одной капли раствора.

Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов, присущи не только кислотно-основному титрованию, но и всем другим титриметрическим методам анализа.

**Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования.** К систематическим ошибкам кислотно-основного титрования относятся индикаторные ошибки. Они обусловлены несовпадениями значений pH титруемого раствора в ТЭ и рТ индикатора в КТТ. Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение рТ которого точно совпадало бы со значением pH в ТЭ. Поэтому индикатор меняет свою окраску в КТТ либо до ТЭ, либо после нее. Если изменение окраски индикатора происходит до ТЭ, то раствор недотитрован, в КТТ остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества. Если же окраска индикатора изменяется после ТЭ, то раствор перетитрован, в КТТ имеется некоторое избыточное количество титранта. В связи с этим измеренный объем израсходованного титранта может быть либо меньше, либо больше его стехиометрического объема в ТЭ. Величина индикаторной ошибки

кислотно-основного титрования, очевидно, тем заметнее, чем больше разность между значениями рТ индикатора и рН титруемого раствора в ТЭ. Обычно стремятся свести индикаторные ошибки к минимуму так, чтобы они, во всяком случае, не превышали 0,2 %. Это достигается в основном путем выбора соответствующего индикатора.

Предположим, что для титрования 0,1 н. раствора слабой кислоты ( $K_{\text{к}} = 10^{-5}$  моль/л) 0,1 н. раствором сильной щелочи мы использовали индикаторы: метиловый оранжевый (рТ = 4,0) и фенолфталеин (рТ = 9,0). рН исходного раствора кислоты равен 2,87 (см. параграф 17.3), рН в точке эквивалентности — 8,87.

В случае использования метилоранжа исходный раствор окрасится в красный цвет. После прибавления всего 10 % необходимого объема щелочи (степень оттитрованности 0,1) рН раствора станет равным 3,87 и раствор окрасится в оранжевый цвет; при добавлении 25 % необходимого объема щелочи рН раствора станет равным 4,4 и раствор окрасится в желтый цвет, не изменяющийся при дальнейшем добавлении щелочи. Титрование закончится раньше достижения ТЭ, и индикаторная ошибка составит 75—80 %.

Если же к титруемой кислоте прибавить фенолфталеин, то раствор будет оставаться бесцветным до тех пор, пока по мере прибавления щелочи рН раствора не достигнет 8,0 (степень оттитрованности 0,99). При рН 8 раствор порозовеет, а при рН 10,0 раствор станет малиновым (степень оттитрованности 1,01). Индикаторная ошибка в этом случае будет в пределах 0,1 %. Таким образом, если индикатор выбран правильно, то индикаторную ошибку во внимание не принимают; если же индикатор выбран неправильно, то индикаторная ошибка может достигать очень большой величины. Для получения более точных результатов следует учитывать индикаторные ошибки.

Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования подразделяют на водородную (протонную), гидроксидную, кислотную и основную (щелочную).

**Водородная (протонная) ошибка  $X_{\text{H}_3\text{O}^+}$ .** Эта ошибка вызвана присутствием избытка ионов водорода в КТТ вследствие либо недотитрования раствора сильной кислоты, либо перетитрования раствора основания раствором сильной кислоты. В первом случае ошибка отрицательная, во втором — положительная.

**Гидроксидная ошибка  $X_{\text{OH}^-}$ .** Эта ошибка возникает при наличии избытка гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в КТТ вследствие либо недотитрования раствора сильного основания кислотой (отрицательная ошибка), либо перетитрования раствора кислоты раствором сильного основания (положительная ошибка).

**Кислотная ошибка  $X_{\text{к}}$ .** Эта ошибка вызвана присутствием некоторого количества недотитрованной слабой кислоты в КТТ:

$$X_{\text{к}} = \frac{n'}{n} \cdot 100 \%,$$

где  $n'$  и  $n$  — соответственно количество недотитрованной слабой кислоты и общее количество слабой кислоты, введенной в раствор.

Величина кислотной ошибки зависит от константы диссоциации кислоты ( $K_K$ ) и показателя титрования (рТ) индикатора. Приближенная формула для расчетов кислотной ошибки имеет вид

$$X_K = 10^{pK_K - pT} \cdot 100 \% \quad (17.14)$$

где  $pK_K$  — показатель кислотности:  $pK_K = -\lg K_K$ .

#### Пример 1

Вычислите ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты ( $pK_K = 4,74$ ) 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилового красного (рТ = 5,5).

$$X_K = 10^{pK_K - pT} \cdot 100 \% = 10^{4,74 - 5,5} \cdot 100 \% = 10^{-0,76} \cdot 100 \% = 0,85 \cdot 100 \% = 85 \, \%.$$

Титровать уксусную кислоту в присутствии метилового красного нельзя, так как 85 % кислоты не будет оттитровано.

#### Пример 2

Вычислите ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (рТ = 9).

$$X_K = 10^{4,74 - 9} \cdot 100 \% = 10^{-4} \cdot 100 \% = 10^{-2} \% (0,01 \, \%).$$

**Основная ошибка  $X_o$ .** Под основной ошибкой понимают выраженную в процентах долю недотитрованного слабого основания в КТТ:

$$X_o = \frac{n'_o}{n_o} \cdot 100 \%,$$

где  $n'_o$  и  $n_o$  — соответственно количество неоттитрованного слабого основания и общее количество слабого основания, введенного в раствор.

Для приближенных расчетов основной ошибки можно использовать формулу

$$X_K = 10^{pK_o + pT - 14} \cdot 100 \%, \quad (17.15)$$

где  $pK_o$  — показатель основности:  $pK_o = -\lg K_o$ ; рТ — показатель титрования индикатора.

#### Пример 3

Вычислите ошибку титрования 0,1 н. раствора аммиака ( $pK_o = 4,74$ ) 0,1 н. раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина (рТ = 9).

$$X_o = 10^{4,74 + 9 - 14} \cdot 100 \% = 10^{-0,26} \cdot 100 \% = 0,55 \cdot 100 \% = 55 \, \%.$$

Это значит, что около 55 % аммиака будет неоттитровано.



### Другие источники ошибок кислотно-основного титрования.

Индикатор, присутствующий в растворе, обладает кислотно-основными свойствами и взаимодействует с титрантом, на что расходуется некоторое количество титранта. Чем больше индикатора введено в раствор, тем больше расходуется титранта на взаимодействие с индикатором. Поэтому следует прибавлять минимальное количество индикатора, обеспечивающее надежную фиксацию КТТ. Кроме того, при значительном изменении концентрации индикатора несколько меняется и значение рН перехода окраски индикатора, что приводит к появлению *концентрационной индикаторной ошибки*. Для учета подобных ошибок проводят контрольный опыт, при котором титруют такой же объем воды, как и объем титруемого анализируемого раствора, содержащий точно такое же количество индикатора, что и анализируемый раствор. Объем титранта, израсходованный в контрольном опыте, вычитают из объема раствора титранта, израсходованного на титрование анализируемого раствора.

В процессе титрования может меняться ионная сила раствора, что влияет на изменение коэффициентов активности и приводит к изменению концентрационных констант равновесия, к смещению рТ индикатора в ту или иную сторону от ТЭ. Вследствие этого возникает *солевая ошибка*, но обычно солевая ошибка невелика. Так, например, при изменении ионной силы раствора от 0,0025 до 0,5 величина смещения интервала перехода окраски индикатора (*солевая поправка*) может изменяться в единицах рН:

- для метилового оранжевого — от  $-0,02$  до  $-0,04$ ;
- фенолфталеина — от  $-0,21$  до  $+0,18$ ;
- бромкрезолового синего — от  $-0,16$  до  $+0,21$ ;
- бромтимолового синего — от  $-0,28$  до  $+0,14$ ;
- метилового красного — не изменяется.

Солевые поправки для наиболее часто применяемых индикаторов можно найти в аналитических справочниках. Величину солевой ошибки оценивают, проводя контрольное титрование раствора с той же ионной силой, что и анализируемый раствор в КТТ.

**Вычисление ошибок титрования.** Определите вид, знак и величину (в процентах) индикаторной ошибки при добавлении к 20 мл 0,1 н. раствора NaOH 20 мл 0,1 н. раствора HCl в присутствии индикаторов: а) фенолфталеина (рТ = 9); б) метилового оранжевого (рТ = 4).

1. Фенолфталеин, рТ = 9, среда щелочная, индикаторная ошибка — гидроксидная, отрицательная.

Величину гидроксидной ошибки ( %) рассчитываем по формуле

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-\text{pT})}(V_{\text{к}} + V_{\text{о}})}{(c_0 \cdot V_0)} \cdot 100, \quad (17.16)$$

где  $V_{\text{к}}$  и  $V_{\text{о}}$  — объемы кислоты и основания, мл;  $c_0$  — концентрация основания, моль/л.

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-9)}(20+20)}{(0,1 \cdot 20)} \cdot 100 = 0,02 \%$$

Следовательно, недотитровано 0,02 % гидроксида натрия.

2. Метилловый оранжевый,  $pT = 4$ , раствор перетитрован, индикаторная ошибка — водородная, положительная.

Водородную ошибку рассчитываем по формуле

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{10^{-pT}(V_{\text{к}} + V_0)}{c_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}} \cdot 100, \quad (17.17)$$

где  $V_{\text{к}}$  и  $V_0$  — объемы кислоты и основания, мл;  $c_{\text{к}}$  — концентрация кислоты, моль/л.

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-4}(20+20) \cdot 100 : (0,1 \cdot 20) = 0,2 \%$$

Избыток титранта составляет 0,2 % от прибавленного количества.

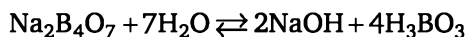
## 17.6. Ацидиметрическое титрование. Лабораторные работы

**Ацидиметрическое титрование** — метод кислотно-основного титрования, в котором титрантами являются кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Растворы кислот стандартизируют по исходным веществам: тетраборату натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или карбонату натрия.

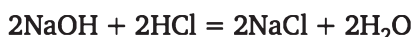
### Работа 17.6.1. Приготовление и стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Эта лабораторная работа складывается из нескольких операций: из навески готовят первичный стандартный раствор тетрабората (или карбоната) натрия; затем готовят приблизительно 0,1 н. раствор хлороводородной кислоты; стандартизируют раствор кислоты по тетраборату (или карбонату) натрия и таким образом получают вторичный стандартный раствор.

**Приготовление 100 мл стандартного раствора тетрабората натрия.** Исходным веществом, наиболее удобным для установки титра хлороводородной кислоты, считают тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Водный раствор его вследствие протолиза имеет щелочную реакцию:



поэтому его можно титровать кислотами:



В ходе титрования равновесие протолиза тетрабората натрия смещается вправо, все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует.

Из суммарного уравнения



очевидно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота. Следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет несколько меньше 7 и для титрования следует взять метиловый оранжевый (или метиловый красный).

Поскольку 1 моль тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в этой реакции взаимодействует с 2 моль ионов водорода, молярная масса эквивалентов равна

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,4 : 2 = 190,7 \text{ г/моль}.$$

Для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора требуется тетрабората натрия

$$m = M_{\text{эк}} c_{\text{эк}} V = 190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 1,907 \text{ г}.$$

Но отвесить точно вычисленную массу трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле необходимо взять навеску свежеперекристаллизованного тетрабората около 2 г (с точностью до 0,0002 г), перенести при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 100 мл и, обмывая воронку, прилить немного горячей воды, так как в холодной он растворяется плохо. Добившись полного растворения, следует охладить колбу водой под краном и довести объем раствора дистиллированной водой до метки. Не забудьте при этом убрать воронку и прибавление воды заканчивайте с помощью пипетки осторожно, по каплям (глаз на уровне метки). Если все-таки воды будет прилито больше, чем следует, то отливать ее нельзя, нужно повторить весь процесс приготовления раствора. Приготовленный раствор тщательно перемешайте, закрыв колбу пробкой.

Титр раствора вычисляется как обычно: делением навески на объем раствора. Если навеска тетрабората натрия составляет 1,8764 г, тогда  $T = 1,8764 : 100 = 0,01876 \text{ г/мл}$ . Зная титр, молярную концентрацию эквивалентов тетрабората натрия в растворе рассчитывают по формуле

$$c_{\text{эк}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{эк}}};$$

$$c_{\text{эк}} = (0,01876 \cdot 1000) : 190,7 = 0,09837 \text{ моль/л}.$$

Величины титра и молярной концентрации эквивалентов раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры.

**Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты.** Молярная масса эквивалентов HCl равна 36,46 г/моль. Поэтому в 250 мл 0,1 н. раствора ее должно содержаться:

$$m(\text{HCl}) = M_{\text{эк}} c_{\text{эк}} V_{\text{р}} = 36,46 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912 \text{ г}.$$

Для дальнейших вычислений необходимо определить плотность имеющейся в лаборатории концентрированной кислоты, опустив ареометр в цилиндр с кислотой.

Допустим, плотность оказалась равна  $1,179 \text{ г/см}^3$ . Из приложения А, 10А очевидно, что хлороводородная кислота такой плотности имеет массовую долю 36 %. Зная это, вычисляют, в какой массе концентрированной кислоты содержится нужная масса HCl:

36 г HCl содержится в 100 г (36 %-ного раствора кислоты); 0,912 г HCl содержится в  $x$  г (36 %-ного раствора кислоты),

$$x = (0,912 \cdot 100) : 36 \approx 2,53 \text{ г (36 \% -ного раствора HCl)}.$$

Но взвешивать кислоту неудобно, поэтому ее массу пересчитывают на объем:

$$V(\text{HCl}) = m/\rho = 2,53 : 1,179 \approx 2,1 \text{ мл}.$$

Растворы приблизительной концентрации кислот можно готовить следующим образом.

1. Находят объем дистиллированной воды  $V(\text{H}_2\text{O})$ , необходимый для приготовления раствора:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_p - V(\text{HCl}) = 250 - 2,1 = 248 \text{ мл}.$$

Мерным цилиндром отмеряют нужный объем дистиллированной воды и переносят его в склянку для приготовления раствора.

2. Мерным цилиндром (или мерной пробиркой) отмеряют нужный объем концентрированной кислоты и **переносят кислоту в склянку с водой (!)**. Затем закрывают склянку пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

На склянке должна быть сделана надпись: HCl; 0,1 н.; дата, фамилия того, кто приготовил раствор.

**Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия.** *Реактивы и оборудование:* раствор тетрабората натрия (буры) — титрант; раствор хлороводородной кислоты — стандартизируемый раствор; индикатор — метиловый оранжевый; мерная пипетка, 10 мл — для отбора объема буры; штатив с бюреткой (для HCl); коническая колба для титрования; стакан для слива.

В процессе стандартизации можно выделить следующие этапы.

1. **Подготовка бюретки к работе.** Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку кислотой так, чтобы ее мениск был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором резиновую трубку и наконечник, вытеснив из них пузырьки воздуха. Затем воронку убирают, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка готова к работе.

2. **Взятие точного объема тетрабората натрия.** Чистую пипетку вместимостью 10 мл ополаскивают раствором тетрабората натрия

и переносят 10,00 мл его в коническую колбу для титрования, прикасаясь концом ее к стенке колбы. Приливают к отмеренному раствору тетрабората натрия одну каплю метилового оранжевого.

**3. Приготовление «свидетеля».** Для повышения точности титрования в другой конической колбе готовят «свидетель»: отмеривают в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 1 каплю метилового оранжевого и 1—2 капли кислоты. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное розовое окрашивание.

**4. Титрование.** На основание штатива, на котором укреплена бюретка, ставят колбу с исходным раствором тетрабората натрия под бюретку и приступают к титрованию, приливая кислоту в колбу медленно, по каплям, перемешивая раствор. Титрование прекращают при появлении устойчивой бледно-розовой окраски от одной лишней капли кислоты. Первое титрование считают ориентировочным.

Титрование повторяют до получения сходящихся результатов, т. е. пока отсчеты будут отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл. Все результаты титрования записывают в журнал.

Находят среднее арифметическое значение объема HCl и вычисляют молярную концентрацию эквивалентов кислоты в растворе.

Пример записи результатов титрования приведен ниже.

Данные титрования:

№ п/п	V(буры), мл	V(HCl), мл	$c_{\text{эк}}(\text{буры})$ , моль/л	$c_{\text{эк}}(\text{HCl})$ , моль/л
1	10	9,50	0,09837	
2	10	9,65		
3	10	9,70		
		$V_{\text{ср}} = 9,62$		

Из данных таблицы очевидно, что на 10,00 мл 0,09837 н. раствора тетрабората натрия при трех титрованиях было израсходовано 9,50; 9,70 и 9,65 мл хлороводородной кислоты.

Среднее арифметическое ( $V_{\text{ср}}$ ) объема HCl равно 9,62 мл.

Молярную концентрацию эквивалентов кислоты вычисляют по уравнению титриметрии:  $c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V_{\text{эк}}(\text{X}) = c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V_{\text{эк}}(\text{T})$ .

$$c_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot 9,62 = 0,09837 \cdot 10,00,$$

откуда  $c_{\text{эк}}(\text{HCl}) = (0,09837 \cdot 10,00) : 9,62 = 0,1023$  моль/л.

Зная молярную концентрацию эквивалентов кислоты, можно вычислить и ее титр:

$$T = (0,1023 \cdot 36,46) : 1000 = 0,003730 \text{ г/мл.}$$

Для большинства анализов достаточно знать только молярную концентрацию эквивалентов вещества в растворе.

Титрованный раствор хлороводородной кислоты используют для последующих определений.

### Работа 17.6.2. Определение содержания щелочи в растворе

Стандартизированный раствор хлороводородной кислоты служит для определения содержания щелочей (их концентрации) в растворах.

**Ход определения.** В мерную колбу вместимостью 100 мл берут для анализа немного раствора щелочи (NaOH или KOH), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

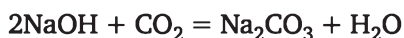
Готовят бюретку, как описано выше (см. работу 17.6.1), для титрования щелочи кислотой. Пипетку промывают анализируемым раствором щелочи, затем 10,0 мл исследуемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют каплю метилового оранжевого и титруют раствором кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую от одной капли кислоты. Из сходящихся результатов титрования находят среднее. Вычисляют сначала молярную концентрацию эквивалентов щелочи, а затем ее массу в 100 мл анализируемого раствора по формуле

$$m = M_{\text{эк}} c_{\text{эк}} V_p,$$

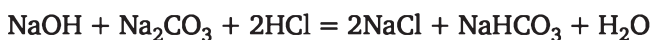
где  $c_{\text{эк}}$  — молярная концентрация эквивалентов щелочи, моль/л;  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалентов щелочи, г/моль;  $V_p$  — объем анализируемого раствора, л.

### Работа 17.6.3. Определение гидроксида и карбоната натрия при их совместном присутствии в растворе

Гидроксид натрия, как и другие щелочи, поглощает из воздуха оксид углерода(IV) и частично превращается в карбонат натрия:



Поэтому нередко определяют содержание NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при совместном присутствии их в растворе. Титрование такого раствора кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в две стадии:



Первая стадия завершается при pH 8,31, когда изменяет окраску фенолфталеин, а вторая — при pH 3,84, т. е. в области перехода окраски метилового оранжевого.

Из уравнений реакции очевидно, что с фенолфталеином оттитровывается весь NaOH и половина карбоната натрия. Оставшуюся половину карбоната натрия дотитровывают с метиловым оранжевым. Точность



этого метода, основанного на определении двух точек эквивалентности, не превышает 1 %. Объясняется это тем, что в процессе титрования раствор может поглощать оксид углерода(IV) из воздуха и часть NaOH будет превращаться в карбонат натрия. Чтобы свести к минимуму это нежелательное явление, соблюдают следующие правила. Раствор щелочи разбавляют водой, свободной от оксида углерода(IV), т. е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем поглощающую трубку с натронной известью. Раствор быстро переносят пипеткой в коническую колбу и тотчас титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания (усиливающего поглощение  $\text{CO}_2$  из воздуха). Для титрования приходится брать довольно много (4—5 капель) фенолфталеина, так как небольшие количества его могут обесцвечиваться еще до точки эквивалентности (под действием оксида углерода). Заканчивая титрование раствора с фенолфталеином, кислоту прибавляют медленно, осторожно, чтобы вместо гидрокарбоната натрия не получилась угольная кислота.

**Ход определения.** В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят немного анализируемого раствора, разбавляют его до метки свежей прокипяченной дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отмеряют пипеткой 10,0 мл полученного раствора в коническую колбу и прибавляют 4—5 капель фенолфталеина, который окрасит жидкость в малиновый цвет. Титруют ее раствором HCl до обесцвечивания, которое должно произойти от одной избыточной капли кислоты. Затраченный объем кислоты соответствует всему определяемому гидроксиду натрия и половине карбоната натрия —  $V_1(\text{HCl})$ .

После этого прибавляют к титруемому раствору 1—2 капли метилового оранжевого, в результате чего содержимое колбы окрасится в желтый цвет. Не доливая кислоты в бюретку, продолжают титровать раствор до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Записывают второй отсчет —  $V_2(\text{HCl})$ . Расход кислоты на титрование половины карбоната натрия равен:  $V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})$ .

Точное титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым повторяют 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят средние данные. Вычисляют массы NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в анализируемом растворе.

Допустим, что после титрования раствора с фенолфталеином отсчет объема кислоты оказался равен 11,60 мл ( $V_1$ ), а после титрования с метиловым оранжевым — 12,30 мл ( $V_2$ ).

Следовательно, на титрование половины  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  израсходовано  $12,30 - 11,60 = 0,70$  мл, а на титрование всего карбоната натрия —  $0,70 \cdot 2 = 1,40$  мл раствора кислоты. Тогда на титрование NaOH израсходовано  $12,30 - 1,40 = 10,90$  мл раствора кислоты. Эти данные позволяют вычислить молярную концентрацию эквивалентов анализируемого раствора по NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также содержание их в растворе.

Например, молярная концентрация эквивалентов раствора по карбонату натрия равна:

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10,00 = 0,1016 \cdot 1,40;$$

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,1016 \cdot 1,40) : 10,00 = 0,01422 \text{ моль/л},$$

где 0,1016 — молярная концентрация эквивалентов HCl в растворе, моль/л.

Остается вычислить массу карбоната натрия, содержащуюся в 0,1 л анализируемого раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_p;$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M : 2 = 106 : 2 = 53 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01422 \cdot 53,00 \cdot 0,1 = 0,07537 \text{ г}.$$

Аналогичным образом вычисляют молярную концентрацию эквивалентов раствора по гидроксиду натрия и его массу в 100 мл раствора.

#### **Работа 17.6.4. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования**

Под обратным титрованием понимают титрование непрореагировавшего остатка вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора. Этот метод используют, например, при анализе аммонийных солей (не содержащих свободных кислот). Принцип его состоит в том, что к навеске аммонийной соли прибавляют определенный объем стандартизированного раствора NaOH, взятый в избытке, и нагревают:



Когда вся аммонийная соль разложится и аммиак будет полностью удален, определяют остаток NaOH способом обратного титрования, используя в качестве титранта кислоту HCl. По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько NaOH пошло на разложение аммонийной соли и сколько было самой соли.

**Ход определения.** Пробирку с анализируемым образцом, содержащим ту или иную массу аммонийной соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взвешивают на аналитических весах и переносят ее содержимое в мерную колбу вместимостью 250 мл. Снова взвешивают пробирку и вычисляют по разности величину навески. Растворяют соль в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки, хорошо перемешивают.

Затем 25,00 мл полученного раствора переносят пипеткой в химический стакан и приливают 50,00 мл раствора NaOH с точно известной концентрацией (около 0,1 н.). Нагревают содержимое стакана на водяной бане до полного удаления аммиака, проверяя полноту удаления его с помощью влажной красной лакмусовой бумаги, вносимой в выделяющиеся пары. Убедившись в полном удалении аммиака (красная лакмусовая бумага не должна изменять окраску), дают раствору остыть;

при необходимости добавляют немного дистиллированной воды, приливают 1—2 капли метилового оранжевого и титруют, как обычно, стандартным раствором  $\text{HCl}$ . Повторяют определение несколько раз; из сходящихся отсчетов находят среднее. Массовую долю ( $\omega$ , %) аммиака в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{m} \cdot M_{\text{эк}}(\text{NH}_3),$$

где  $c(\text{NaOH})$  и  $c(\text{HCl})$  — молярные концентрации эквивалентов растворов щелочи и кислоты, моль/л;  $V(\text{NaOH})$  и  $V(\text{HCl})$  — объемы растворов щелочи и кислоты, затраченные на определение, мл;  $m$  — навеска образца аммонийной соли, г;  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалентов аммиака, г/моль.

Подобные определения широко используют в сельскохозяйственном анализе.

#### Работа 17.6.5. Определение гидрокарбонатной щелочности воды

Одним из важнейших показателей качества воды является щелочность (символ — Щ, единица — ммоль/л). Общая щелочность определяется суммой анионов слабых кислот, способных реагировать с хлороводородной или серной кислотой. Общая щелочность включает в основном гидрокарбонатную и карбонатную. Если величина  $\text{pH}$  не превышает 8,4, то щелочность определяется концентрацией гидрокарбонат-ионов. При более высоких значениях  $\text{pH}$  (от 8,4 до 12) гидрокарбонатная щелочность постепенно уменьшается при одновременном увеличении карбонатной щелочности. При  $\text{pH} > 12$  гидрокарбонатная щелочность равна нулю.

При значениях  $\text{pH} < 4,5$  в воде присутствует только свободная углекислота ( $\text{CO}_2$ ). В различных водах  $\text{pH}$  обычно находится в пределах 6,5—8,5; в атмосферных осадках — 4,6—6,1; в морских водах — 7,9—8,3. Норматив водородного показателя питьевой воды — 6,0—9,0. Следовательно, наиболее часто щелочность воды определяется присутствием гидрокарбонат-ионов. Кроме того, гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают карбонатную жесткость воды  $J_{\text{к}}$ . Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:

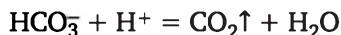


Предельно допустимая концентрация (ПДК) гидрокарбонат-ионов в питьевой воде составляет 60 мг/дм<sup>3</sup>.

Содержание гидрокарбонат-ионов определяют титрованием воды раствором  $\text{HCl}$  с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями



Ионно-молекулярное уравнение:



**Реактивы и оборудование:** титрант — раствор HCl; индикатор — метиловый оранжевый и универсальный индикатор; анализируемая вода (0,5 л); мерная пипетка на 100 мл для взятия объема анализируемой воды; штатив с бюреткой (для HCl); коническая колба для титрования; стакан для слива.

**Ход определения.** 1. *Определение pH анализируемой воды.* Пользуясь универсальным индикатором, определяют pH воды. Если pH находится в пределах 5,0—8,0, то щелочность воды практически равна концентрации гидрокарбонат-ионов.

2. *Подготовка бюретки к работе* (см. работу 17.6.1).

3. *Подготовка анализируемой воды к титрованию.* Чистой мерной пипеткой вместимостью 100 мл переносят 100 мл анализируемой воды в коническую колбу. Прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого, раствор окрасится в желтый цвет.

4. *Приготовление раствора-«свидетеля»* (см. работу 17.6.1).

5. *Титрование.* Приступая к титрованию, проверяют уровень раствора кислоты в бюретке. Он должен быть на нулевой отметке по нижнему мениску. Кроме того, в носике бюретки не должно быть воздуха.

Титруют воду раствором HCl до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторяют титрование 2—3 раза и заносят результаты титрования в таблицу.

### Пример

Данные титрования воды хлороводородной кислотой

№ п/п	V(H <sub>2</sub> O), мл	V(HCl), мл	c <sub>эк</sub> (HCl), моль/л	Щ <sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</sub> , ммоль/л
1	100	12,20	0,1016	
2	100	12,30		
		V <sub>ср</sub> = 12,25		

Чтобы вычислить гидрокарбонатную щелочность (по ГОСТу), находят молярную концентрацию эквивалентов гидрокарбонат-ионов и умножают ее на 1000:

$$\text{Щ}_{(\text{HCO}_3^-)} = \frac{V(\text{HCl})c(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л.}$$

### Пример

На титрование 100,0 мл воды пошло в среднем 12,25 мл 0,1016 н. раствора кислоты. Тогда

$$\text{Щ}_{(\text{HCO}_3^-)} = (12,25 \cdot 0,1016) : 100 \cdot 1000 = 12,45 \text{ ммоль/л.}$$

Зная концентрацию гидрокарбонат-ионов в воде, можно вычислить массу их в 1 л воды:

$$m(\text{HCO}_3^-) = c_{\text{ЭК}} M_{\text{ЭК}},$$

где  $c_{\text{ЭК}} = \text{Щ} \cdot 10^{-3} = 12,45 \cdot 0,001 = 0,001245$  моль/л;  $M_{\text{ЭК}}(\text{HCO}_3^-) = 61$  г/моль.

$$m(\text{HCO}_3^-) = 0,001245 \cdot 61 = 0,07595 \text{ г/л.}$$

В агрохимическом анализе часто используют ацидиметрическое титрование для определения содержания гидрокарбонат-ионов в воде и почвенных вытяжках.

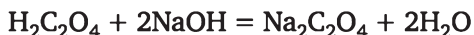
## 17.7. Алкалиметрическое титрование. Лабораторные работы

Алкалиметрическое титрование — титрование, в котором титрантами являются растворы щелочей (KOH, NaOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к первичным стандартным веществам (см. гл. 16), поэтому из них готовят вторичные стандартные растворы. Для стандартизации растворов щелочей чаще всего используют дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или стандартизированный раствор хлороводородной кислоты.

### Работа 17.7.1. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

Готовят первичный стандартный раствор щавелевой кислоты, затем приблизительно 0,1 н. раствор щелочи и стандартизируют раствор щелочи по щавелевой кислоте.

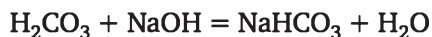
**Приготовление 100 мл первичного стандартного раствора щавелевой кислоты.** Взаимодействие щавелевой кислоты с гидроксидом натрия происходит по уравнению



поэтому молярная масса эквивалентов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна  $126,07 : 2 = 63,04$  г/моль. Для установки титра раствора гидроксида натрия вполне достаточно 100 мл раствора щавелевой кислоты концентрацией около 0,1 н. Следовательно, навеска  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  должна составлять приблизительно  $63,04 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,6304$  г.

Получите у преподавателя маленькую пробирку со свежеперекристаллизованной щавелевой кислотой и взвесьте ее на аналитических весах. Пользуясь воронкой, перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите величину навески. Растворите навеску в дистиллированной воде, уберите воронку и осторожно доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальную концентрацию стандартного раствора щавелевой кислоты (см. пример в работе 17.6.1).

Титровать слабую щавелевую кислоту щелочью нужно с фенол-фталеином (см. параграф 17.3). Однако титрование будет достаточно точным только при отсутствии в растворе оксида углерода(IV), иначе малиновая окраска индикатора появится лишь после связывания угольной кислоты по уравнению



Поэтому для приготовления раствора возьмите воду, лишенную оксида углерода(IV), т. е. свежедистиллированную воду.

Положим, что навеска  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составила 0,6454 г. Тогда титр раствора  $T = m/V = 0,6454 : 100 = 0,006454$  г/мл, а молярная концентрация эквивалентов щавелевой кислоты:

$$c_{\text{эк}} = (0,006454 \cdot 1000) : 63,04 = 0,1024 \text{ моль/л.}$$

**Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора гидроксида натрия из более концентрированного.** Приготовление раствора из твердого NaOH связано с некоторыми затруднениями, так как его поверхность всегда покрыта слоем карбоната натрия, присутствие которого в растворе искажает результаты титрования. Кроме того, поглощая влагу и оксид углерода(IV), NaOH изменяет свою массу на воздухе. Наконец, из уже приготовленного раствора приходится осаждать примеси ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  действием хлорида бария. Поэтому целесообразнее готовить приблизительно 0,1 н раствор NaOH из более концентрированного, заранее подготовленного к этой работе.

Допустим, что имеется раствор гидроксида натрия, плотность которого, измеренная ареометром, оказалась равной 1,390 г/см<sup>3</sup>. Пользуясь приложением 7, легко установить, что массовая доля гидроксида натрия 36 %. Молярная масса эквивалентов NaOH равна 40,01 г/моль. Следовательно, для приготовления 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора требуется  $40,01 \cdot 0,25 \cdot 0,1 = 1,0003$  г NaOH. Зная, что в исходном растворе доля NaOH 36 %, можно написать:

36 г NaOH содержится в 100 г (36 %-ного раствора NaOH),  
1,0003 г NaOH содержится в  $x$  г (36 %-ного раствора NaOH).

$$x = 1,0003 \cdot 100/36 = 2,78 \text{ г.}$$

Находят объем 36 %-ного раствора щелочи, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора:  $V = m/\rho = 2,78 : 1,39 = 2,0$  мл.

Отмеривают нужный объем концентрированного раствора NaOH с помощью маленького мерного цилиндра (или градуированной пробирки), разбавляют дистиллированной водой до 250 мл и тщательно перемешивают. Раствор хранят в бутылки, хорошо закрытой пробкой. Иначе он будет поглощать оксид углерода(IV) из воздуха.

**Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте.** Тщательно вымытую бюретку ополаскивают раствором гидроксида натрия, заполняют им ее носик и, убрав воронку, устанавливают мениск жидкости на нулевом делении.



Пипетку вместимостью 10,0 мл промывают стандартным раствором щавелевой кислоты и переносят 10,00 мл его в коническую колбу, прибавляют каплю фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение 1 мин (при продолжительном стоянии окраска индикатора исчезает из-за поглощения раствором  $\text{CO}_2$ ). Из 2—3 отсчетов титрования находят среднее и вычисляют молярную концентрацию эквивалентов  $\text{NaOH}$  в растворе.

#### Пример

Если на титрование 10,00 мл 0,1024 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 10,85 мл щелочи, то  $c_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot 10,85 = 0,1024 \cdot 10$ ;  
 $c_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = (0,1024 \cdot 10) : 10,85 = 0,09438$  моль/л.

Установить молярную концентрацию эквивалентов  $\text{NaOH}$  можно и по стандартизированному раствору  $\text{HCl}$ . При этом, учитывая возможность присутствия  $\text{CO}_2$  в растворе щелочи, пользуются метиловым оранжевым. Титруют так же, как описано в работе 17.6.1. Однако этот способ менее точен, так как приводит к сложению ошибок, допущенных при стандартизации раствора кислоты по тетраборату натрия и при стандартизации раствора  $\text{NaOH}$  по  $\text{HCl}$ .

### Работа 17.7.2. Определение содержания органической кислоты в ее технических образцах

Процентное содержание органической кислоты (винной или щавелевой) определяют в торговом препарате или в специально подготовленном образце. Последний может содержать в качестве примеси нейтральные соли, например хлорид натрия. Щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и винная  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  кислоты содержатся в различных биологических объектах (плоды, овощи, соки).

*Реактивы и оборудование:* титрант — раствор щелочи; образец винной или щавелевой кислоты; индикатор — фенолфталеин; вода дистиллированная; аналитические весы; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная пипетка (10 мл); штатив с бюреткой; коническая колба для титрования; стакан для слива.

Работа проводится в несколько этапов.

**1-й этап** — приготовление анализируемого раствора щавелевой или винной кислоты. Пробирку с образцом винной или щавелевой кислоты взвешивают на аналитических весах, переносят содержимое ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, пользуясь стеклянной воронкой. Снова взвешивают пробирку и по разности вычисляют величину навески.

#### Пример

В лабораторном журнале записывают:

Масса пробирки с образцом .....	7,6581 г
Масса пустой пробирки .....	7,1115 г
Масса образца кислоты .....	0,5466 г

В колбу с навеской образца кислоты приливают дистиллированную воду до половины объема через воронку, затем добиваются полного растворения навески, осторожно, по каплям, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают раствор.

**2-й этап** — подготовка бюретки к работе. Тщательно вымытую бюретку ополаскивают раствором щелочи, затем заполняют ее раствором щелочи выше нулевой отметки, вытесняют воздух из носика и устанавливают уровень раствора щелочи на нулевой отметке бюретки по нижнему мениску.

**3-й этап** — взятие объема анализируемого раствора. Коническую колбу тщательно моют, ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой. Мерную пипетку вместимостью 10 мл ополаскивают анализируемым раствором кислоты, берут 10 мл его и переносят в коническую колбу для титрования. Прибавляют каплю фенолфталеина в раствор (остается бесцветным).

**4-й этап** — титрование. Раствор органической кислоты титруют в тех же условиях, в каких проводили стандартизацию раствора NaOH (см. работу 17.7.1). Титруют раствором NaOH до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят среднее.

Данные титрования органической кислоты (К) щелочью (Щ) записывают в лабораторный журнал.

#### Пример

№ п/п	V(K), мл	V(Щ), мл	$c_{\text{эк}}(\text{Щ})$ , моль/л	$c_{\text{эк}}(\text{К})$ , моль/л
1	10	7,6	0,09438	
2	10	7,5		

**5-й этап** — проведение расчетов.

1. Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов кислоты в анализируемом растворе по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{К}) = \frac{V(\text{Щ}) \cdot c(\text{Щ})}{V(\text{К})};$$

$$c_{\text{эк}}(\text{К}) = (7,55 \cdot 0,09438) : 10 = 0,07126 \text{ моль/л.}$$

2. Вычисляют молярную массу эквивалентов кислоты (щавелевой или винной).

Эти кислоты двухосновные, следовательно,  $M_{\text{эк}}(\text{кислоты}) = M : 2$ , г/моль.

Например,  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 150,05 : 2 = 75,03 \text{ г/моль.}$

3. Вычисляют массу кислоты в 100 мл (0,1л) анализируемого раствора:

$$m(\text{К}) = c_{\text{эк}}(\text{К}) \cdot m_{\text{эк}}(\text{К}) \cdot V_{\text{р.}}$$

Например,  $m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 0,07126 \cdot 75,03 \cdot 0,1 = 0,5347$  г.

4. Вычисляют массовую долю кислоты  $\omega(\text{K})$  в ее техническом образце:

$$\omega(\text{K}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{m(\text{образца})} \cdot 100 \%$$

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{0,5347}{0,5466} \cdot 100 \% = 97,82 \%,.$$

**Вывод:** в анализируемом образце содержится 97,82 % винной кислоты.

### Работа 17.7.3. Определение общей (титруемой) кислотности плодов или овощей

По общей (титруемой) кислотности судят о качестве свежих или переработанных плодов и овощей. Для многих солено-квашеных продуктов общая кислотность нормируется государственными стандартами.

**Ход определения.** Из измельченной средней пробы берут в предварительно взвешенный стаканчик приблизительно 20 г анализируемого материала, взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г, переносят навеску без потерь в мерную колбу вместимостью 200 мл, ополаскивают стаканчик несколько раз дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу.

Ставят колбу на водяную баню температурой 80 °С и выдерживают 15 мин (для гомогенизированных продуктов — 5 мин). Дают колбе остыть, доводят дистиллированной водой объем раствора до метки, хорошо перемешивают.

Берут пипеткой 20 мл прозрачной вытяжки (если необходимо, предварительно фильтруют ее), переносят в коническую колбу, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют стандартизированным раствором гидроксида натрия до появления бледно-малинового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Общую кислотность продукта в процентах ( $x$ ) вычисляют по уравнению

$$x = \frac{V_1 \cdot \Phi_T \cdot V_2 \cdot K \cdot 100}{mV_3},$$

где  $V_1$  — объем стандартизированного раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, мл;  $\Phi_T$  — поправка к титру 0,1 н. раствора гидроксида натрия;  $V_2$  — общий объем полученной вытяжки, мл;  $m$  — навеска анализируемого образца, г;  $V_3$  — объем вытяжки, взятый для титрования, мл;  $K$  — коэффициент для пересчета 0,1 н. раствора гидроксида натрия на преобладающую в образце кислоту:

- яблочную — 0,0067 (семечковые и косточковые плоды);
- лимонную — 0,0064 (цитрусовые плоды и ягоды);
- щавелевую — 0,0063 (щавель, шпинат);
- молочную — 0,0090 (солено-квашенные продукты);
- уксусную — 0,0060 (маринады);
- винную — 0,0075 (виноград).

При анализе жидких продуктов берут пипеткой для титрования 10—25 мл сока или раствора (из приведенного расчетного уравнения исключают величины навески и общего объема вытяжки).

## 17.8. Метод обратного титрования. Лабораторные работы

### Работа 17.8.1. Определение карбоната кальция в известковых удобрениях

Содержание карбоната кальция в известковых удобрениях определяют, чтобы правильно вычислить норму расхода их при известковании кислых почв.

Один из простых методов определения  $\text{CaCO}_3$  состоит в следующем. Навеску известкового удобрения обрабатывают точно отмеренным, но избыточным объемом титрованного раствора хлороводородной кислоты. Остаток  $\text{HCl}$ , не вступивший в реакцию с  $\text{CaCO}_3$ , оттитровывают раствором  $\text{NaOH}$ . Определив объем хлороводородной кислоты, пошедший на разложение известняка, вычисляют массовую долю ( %) карбоната кальция в удобрении.

**Ход определения.** Из пробы известкового удобрения, растертого и просеянного через сито ( $d = 0,5$  мм), берут точную навеску около 1 г и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Затем приливают 2—3 мл воды и медленно при перемешивании добавляют 25,00 мл 1 н. раствора хлороводородной кислоты. Когда бурное выделение оксида углерода(IV) прекратится, прибавляют 150 мл воды и кипятят 15—20 мин для полного удаления  $\text{CO}_2$ . Раствору дают остыть, доводят его объем водой до метки, перемешивают и оставляют стоять, чтобы твердые частицы осели на дно. Затем 50 мл совершенно прозрачного раствора переносят в коническую колбу и, прибавив 2—3 капли метилового оранжевого, титруют остаток хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски в слабо-желтую.

Массовую долю ( $\omega$ , %)  $\text{CaCO}_3$  в удобрении вычисляют по формуле

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{[V_a \cdot K(\text{HCl}) - V(\text{NaOH}) \cdot K(\text{NaOH})] \cdot 0,005 \cdot 250}{50m} \cdot 100,$$

где  $V_a$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования (т. е. 50 мл);  $V(\text{NaOH})$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование остатка  $\text{HCl}$ , мл;  $K(\text{HCl})$  и  $K(\text{NaOH})$  — поправочные коэффициенты

к концентрации растворов HCl и NaOH (см. параграф 16.4); 0,005 — титр 0,1 н. раствора HCl по CaCO<sub>3</sub>, г/мл;  $m$  — навеска удобрения, г.

Допустим, что навеска составляла 0,9727 г. На обратное титрование остатка хлороводородной кислоты пошло 26,20 мл 0,1 н. раствора NaOH,  $K(\text{HCl}) = 1,0420$ ,  $K(\text{NaOH}) = 0,9843$ . Тогда

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{(50 \cdot 1,0420 - 26,20 \cdot 0,9843) \cdot 0,005 \cdot 250}{50 \cdot 0,9727} \cdot 100\% = 67,62\%.$$

Если для известкования почвы необходимо внести 5,0 т CaCO<sub>3</sub> на 1 га, то данного удобрения придется израсходовать:

$$m = (5,0 \cdot 100) : 67,62 = 7,39 \text{ т.}$$

### Работа 17.8.2. Определение азота в органических веществах по Кьельдалю

Определяя азот по методу Кьельдаля, органические вещества кипят с концентрированной серной кислотой. Образующийся при этом оксид углерода(IV) улетучивается, а азот переходит в сульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Аммонийную соль разрушают щелочью при нагревании:



Аммиак отгоняют в приемник, где он поглощается отмеренным объемом стандартного раствора серной кислоты:



Остаток серной кислоты, не вошедшей в реакцию, обратно оттитровывают раствором гидроксида натрия (или калия) в присутствии метилового оранжевого (или метилового красного). По количеству связанной аммиаком серной кислоты вычисляют содержание азота.

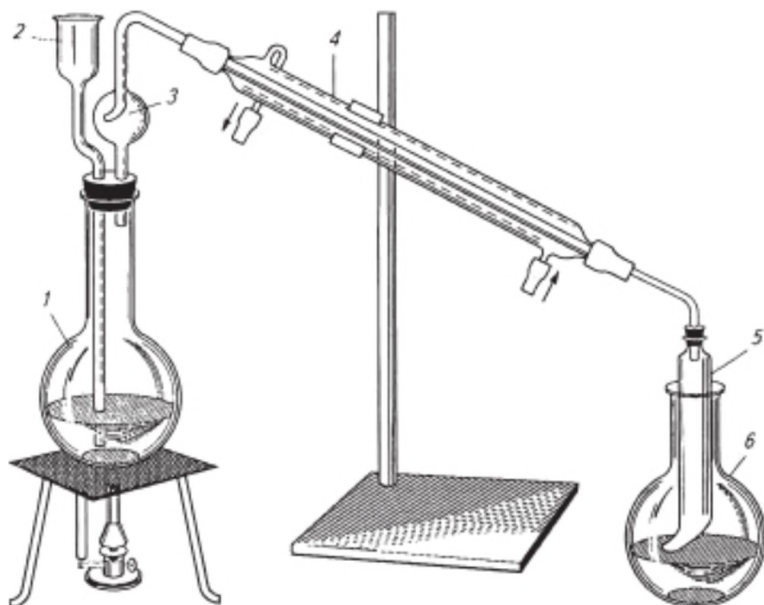
**Ход определения.** Точную навеску воздушно-сухого растительного материала (от 0,5 до 2,0 г) переносят в колбу Кьельдаля вместимостью 250 мл для сжигания и приливают 25 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), стараясь смыть приставшие к стенкам колбы частицы. Затем добавляют туда же 1 г сульфата меди CuSO<sub>4</sub>, играющего роль катализатора, и 5 г сульфата калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для повышения температуры кипения и ускорения процесса окисления.

Органические вещества сжигают сначала при слабом нагревании. Когда же вспучивание жидкости прекратится, нагревание усиливают и доводят содержимое колбы до кипения. При этом колба должна быть в наклонном положении, чтобы пары серной кислоты конденсировались и кислота стекала вниз. В горло колбы полезно вставить воронку. Кипячение прекращают, когда окраска раствора из темно-бурой перейдет в прозрачно-голубую (без желто-зеленого оттенка).

Раствору дают остыть, добавляют немного воды, перемешивают и переносят жидкость в колбу прибора для отгонки аммиака (рис. 17.7).

С помощью промывалки ополаскивают колбу Кьельдаля 3—4 раза небольшими порциями воды, всякий раз сливая воду в колбу прибора. Затем присоединяют колбу 1 к холодильнику 4 через каплеуловитель 3 и, пользуясь воронкой 2, приливают 100 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия (или калия) 50 % для вытеснения аммиака из соли. В приемник 6 прибора отмеривают 45 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, прибавив 2—3 капли метилового оранжевого (или метилового красного), при этом конец аллонжа 5 должен быть погружен в титрованный раствор серной кислоты. После этого, постепенно нагревая колбу, приступают к отгонке аммиака. Отгнав не менее 2/3 первоначального объема жидкости, конец аллонжа вынимают из раствора серной кислоты, обмывают дистиллированной водой над приемником и делают пробу на полноту отгонки аммиака. Для этого каплю жидкости, вытекающей из холодильника, наносят на красную лакмусовую бумагу. Если она не посинеет, отгонку прекращают.

Остаток несвязанной серной кислоты в приемнике оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия (или калия) до перехода розовой окраски метилового оранжевого (или метилового красного) в желтую.



**Рис. 17.7. Прибор для отгонки аммиака:**

1 — колба для отгонки аммиака; 2 — воронка; 3 — каплеуловитель;  
4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемник

Массовую долю ( $\omega$ , %) азота в воздушно-сухом материале вычисляют по формуле

$$\omega(\text{N}) = \frac{(V(\text{H}_2\text{SO}_4) - V(\text{NaOH}) \cdot 0,1) \cdot 0,014}{m} \cdot 100,$$



где  $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взятый для поглощения  $\text{NH}_3$ , мл;  $V(\text{NaOH})$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ), пошедший на обратное титрование  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл; 0,014 — коэффициент для пересчета  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на азот;  $m$  — навеска воздушно-сухого материала, г.

Определяя в растительном материале содержание белковых соединений, считают, что белка должно быть в 6,3 раза больше, чем азота.

Определение азота по Кьельдалю предпочитают выполнять полумикрометодом, работая с приборами меньших размеров. Микроотгонку аммиака из щелочного раствора производят водяным паром.

## 17.9. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Лабораторные работы

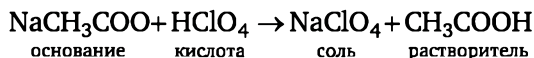
Влияние неводных растворителей на свойства растворенных веществ используют для кислотно-основного титрования тех веществ, которые не удастся титровать в водных растворах. Методы титрования в неводных средах имеют ряд преимуществ перед титрованием в водных растворах. Это простой и удобный метод количественного анализа, часто не требующий отделения определяемого вещества от примесей. Методы неводного титрования позволяют определять не только растворимые, но и нерастворимые в воде соединения. При титровании неводных растворов точку эквивалентности определяют с помощью индикатора или в случае окрашенных растворов с помощью физико-химических методов анализа (потенциометрических, кондуктометрических, амперометрических).

В водном растворе не удастся получить два перегиба на кривой титрования смесей уксусной и серной или муравьиной и хлороводородной кислот. При титровании смесей кислот в неводных растворах наблюдается несколько скачков титрования. Поэтому можно отдельно определять муравьиную и хлороводородную кислоты в абсолютном спирте, уксусную и серную кислоты в гликоле и т. п. Объясняется это тем, что во многих неводных растворителях увеличиваются различия между константами диссоциации кислот. Если в водном растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты довольно велика ( $K(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 1,4 \cdot 10^{-3}$ ) и точно оттитровать ее в смеси с хлороводородной кислотой не представляется возможным, то в ацетоновом растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты резко уменьшается. Эта кислота становится в  $10^7$  раз слабее хлороводородной, и титрование смеси кислот с различными индикаторами дает хорошие результаты. Подобно этому, в ацетоне трихлоруксусная кислота становится в 1000 раз слабее хлороводородной, и это дает возможность их точного количественного определения в смеси.

Кислые неводные растворители (муравьиная, уксусная, хлоруксусная кислоты, гликоли и их смеси) используют в качестве сред титро-

вания слабых оснований. Основные неводные растворители (жидкий аммиак, амины, гидразин, пиридин) служат средами для титрования слабых кислот. Амфипротонные (спирты, ацетон, метилэтилкетон) и смешанные (ацетон — вода, этиленгликоль — этанол и т. п.) растворители могут быть использованы для титрования как слабых кислот, так и слабых оснований.

Довольно широко распространено титрование солей в безводной уксусной кислоте. В этой среде многие соли титруют как основания хлорной кислотой. Например, при титровании ацетата натрия протекает реакция



С этой же целью используют титрование в среде двухатомного спирта — этиленгликоля  $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Разработаны методы раздельного (дифференцированного) определения отдельных компонентов анализируемых смесей в неводных растворах.

#### **Работа 17.9.1. Дифференцированное определение гидроксида и ацетата натрия при совместном присутствии**

Титрование выполняют в гликолевой смеси, т. е. смеси этиленгликоля с изопропанолом (или *n*-бутанолом), взятым в соотношении 1 : 1 по объему. Титрантом служит 0,1 н. гликолевый раствор хлорной кислоты.

**Ход определения.** Навеску 0,2—0,5 г смеси гидроксида натрия с ацетатом натрия растворяют в 25 мл гликолевой смеси, к которой добавляют 4—5 капель фенолфталеина (или крезолового красного).

Анализируемую смесь титруют 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до обесцвечивания розовой окраски.

По затраченному на титрование объему раствора хлорной кислоты вычисляют по уравнению (16.2) содержание свободного гидроксида натрия в анализируемом образце.

Для определения содержания ацетата натрия к тому же раствору прибавляют 3—5 капель метилового оранжевого (или метилового красного), вследствие чего смесь приобретает желтую окраску. Снова титруют раствор 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую. Объем раствора кислоты, пошедший на второе титрование, соответствует содержанию в смеси ацетата натрия.

#### **Работа 17.9.2. Определения содержания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в препарате 2,4-Д**

Препарат 2,4-Д применяют как гербицид, избирательно убивающий двудольные сорные растения, но не повреждающий злаковые культуры. Это кристаллическое вещество розоватого цвета со специфическим

запахом, хорошо растворимое в воде. Препарат содержит не менее 75 % 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты  $C_6H_3Cl_2OCH_2COOH$ .

Серной кислотой вытесняют 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту из ее нерастворимой натриевой соли, экстрагируют эфиром, удаляют его и титруют кислоту раствором гидроксида натрия.

**Ход определения.** Точную навеску около 3,5 г натриевой соли 2,4-Д растворяют в 100 мл воды (при комнатной температуре) и фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Остаток на фильтре дважды промывают порциями воды по 5 мл. Присоединяют промывные воды к основному фильтрату, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят раствор водой до метки и перемешивают. 50 мл полученного раствора переносят в делительную воронку и нейтрализуют серной кислотой с массовой долей  $H_2SO_4$  10 % (до слабокислой реакции по лакмусу). Выпадает белый осадок 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. В делительную воронку приливают 75 мл этилового эфира, тщательно его взбалтывают, закрепляют воронку в штативе и после расслоения жидкостей сливают водный слой в один стакан, а эфирный экстракт — в другой. Водный раствор снова переносят в делительную воронку, еще раз добавляют 75 мл эфира, взбалтывают и после расслоения сливают эфирный экстракт, водный слой удаляют. Эфирные экстракты соединяют в делительной воронке.

Для удаления следов серной кислоты несколько раз промывают эфирный экстракт в делительной воронке дистиллированной водой, приливая ее по 10 мл, тщательно взбалтывая, отстаивая и осторожно (без потерь эфирного экстракта) сливая промывную воду. Промывание заканчивают, когда последняя порция промывной воды даст с фенолфталеином щелочную реакцию при прибавлении 1—2 капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия. После этого эфирный экстракт сливают в коническую колбу, ополаскивают воронку 10 мл эфира, приливают 25 мл воды и на водяной бане выпаривают эфир.

По окончании выпаривания эфира добавляют в колбу 100 мл нейтрального этанола, перемешивают до растворения осадка и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия с метиловым красным до перехода розовой окраски в желтую. Затем приливают 1 мл фенолфталеина и титруют до малинового окрашивания.

Массовую долю ( $\omega$ , %) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты вычисляют по формуле

$$\omega(2,4-Д) = \frac{V \cdot 0,221 \cdot 100 \cdot 250}{50m} 100,$$

где  $V$  — объем 0,1 н. раствора  $NaOH$ , пошедший на титрование, мл; 0,221 — титр 0,1 н. раствора  $NaOH$  по 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте, г/мл; /г;  $m$  — навеска препарата, г.

## 17.10. Применение метода кислотно-основного титрования в сельскохозяйственном анализе

Описанные в этой главе работы по определению щелочности воды, органических кислот в образцах, азота в органических веществах, кислотности плодов и овощей, массовой доли компонентов в удобрениях — лишь малая доля широко используемых методик анализа различных сельскохозяйственных объектов (почвы, растения, удобрения, молоко и др.), основанных на кислотно-основном титровании. Этот метод анализа в сочетании с физико-химическими методами фиксирования точки эквивалентности (потенциометрия, амперометрия, кондуктометрия) позволяет с высокой точностью проводить анализ мутных сред, смесей кислот, солей в самых различных материалах. Можно сказать, что будущее не грозит ему забвением, а обещает только развитие.

### Контрольные вопросы и задания

1. Назовите индикаторы кислотно-основного титрования. В чем сущность хромофорной теории индикаторов? Укажите области перехода и показатели титрования кислотно-основных индикаторов.

2. Как влияет порядок титрования на выбор индикатора? Подберите индикаторы для определения точки эквивалентности при титровании раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия.

3. Рассчитайте значения pH при титровании 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{HNO}_3$  0,1 н. раствором KOH в моменты титрования: 0)  $V_0(\text{KOH}) = 0$  мл; 1)  $V_1(\text{KOH}) = 5$  мл; 2)  $V_2(\text{KOH}) = 9$  мл; 3)  $V_3(\text{KOH}) = 9,9$  мл; 4)  $V_4(\text{KOH}) = 9,99$  мл; 5)  $V_5(\text{KOH}) = 10,01$  мл.

Постройте кривую титрования, определите скачок титрования и точку эквивалентности.

4. Постройте кривую титрования сернистой кислоты 0,1 н. раствором NaOH по следующим данным:  $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,1$  моль/л;  $K_{\text{п.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,58 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{\text{д.2}} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ ;  $V_0(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10$  мл. Моменты титрования:  $V_0(\text{NaOH}) = 0$  мл;  $V_1(\text{NaOH}) = 5$  мл;  $V_2(\text{NaOH}) = 9$  мл;  $V_3(\text{NaOH}) = 9,9$  мл;  $V_4(\text{NaOH}) = 9,99$  мл;  $V_5(\text{NaOH}) = 15$  мл;  $V_6(\text{NaOH}) = 19,9$  мл;  $V_7(\text{NaOH}) = 20$  мл. Определите скачки титрования (1, 2), точки эквивалентности и индикаторы.

5. На нейтрализацию 25 мл раствора серной кислоты израсходовано 22,5 мл 0,152 н. раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр кислоты.

Ответ: 0,137 н; 0,0067 г/мл.

6. Было унарено 1,2 л 0,05 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до объема 0,3 л. Какова молярная концентрация эквивалентов соли в полученном растворе? Укажите титрант и индикаторы, которые можно использовать для определения точной концентрации этого раствора.

7. Рассчитайте титр 0,15 н. раствора: а) азотной кислоты; б) ортофосфорной кислоты; в) гидроксида кальция.

Ответ: а) 0,0095 г/мл; б) 0,0049 г/мл; в) 0,0051 г/мл.

8. Щелочность воды определяют методом кислотно-основного титрования. Какой титрант можно использовать, как его готовят? Составьте перечень реак-

тивов, оборудования и последовательность всех операций, необходимых для выполнения работы по определению щелочности воды.

9. В чем сущность метода обратного титрования? Опишите определение аммиака этим методом и вычислите его массовую долю в удобрении по следующим данным:  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л;  $V(\text{NaOH}) = 50,00$  мл;  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л;  $V(\text{HCl}) = 12$  мл; навеска удобрения ( $m_{\text{уд}}$ ) 0,5 г.

*Ответ:* 12,92 %.

10. Каковы особенности определения слабых органических кислот методом алкалиметрического титрования? Вычислите массовую долю щавелевой кислоты в 0,6882 г технического образца, растворенного в 100 мл воды. Для титрования 10 мл полученного раствора было израсходовано 3,5 мл 0,09852 н. раствора NaOH.

*Ответ:* 31,59 %.

## Глава 18

# МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Впервые метод осадительного титрования серебра без применения индикаторов был разработан Ж. Гей-Люссаком в 1832 г.

**Осадительное титрование** — это методы титриметрического анализа, основанные на реакциях осаждения между титрантом и определяемым веществом.

В 1856 г. немецкий химик К. Ф. Мор разработал титриметрический метод определения серебра, используя реакцию осаждения катионов серебра хлорид-ионом (метод Мора). Метод получил всеобщее признание, а реакции осаждения стали широко применять в титриметрии для определения различных катионов и анионов.

Высокая точность анализа может быть достигнута при выполнении ряда требований;

- реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически, без побочных реакций и процессов соосаждения;

- определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора;

- малорастворимые соединения, образующиеся при титровании, должны иметь растворимость меньше  $10^{-4}$  моль/л ( $PP < 10^{-8}$ );

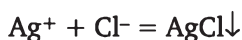
- осадок должен выпадать быстро при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов;

- конечная точка титрования (КТТ) должна четко фиксироваться с помощью индикаторов или физико-химическими методами анализа.

### 18.1. Сущность и методы осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по природе титранта.

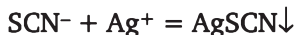
**Аргентометрия** — метод, в котором используется титрант  $\text{AgNO}_3$ . Он служит для определения содержания хлорид-ионов, бромид-ионов и иодид-ионов в воде, а также водных вытяжках из почв и других анализируемых систем:



**Тиоцианатометрия** — метод, в котором в качестве титранта применяется стандартный раствор тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или калия  $\text{KSCN}$ ). Он используется для определения ионов серебра.

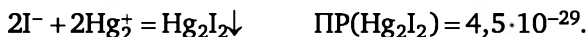


В основе метода лежит реакция

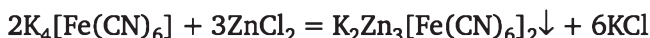


**Меркурометрия** — метод, основанный на применении стандартного раствора нитрата ртути(I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Этот метод используется для определения хлорид- и иодид-ионов:



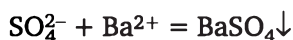
**Гексацианоферратометрия** — метод определения катионов металлов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) с использованием в качестве титранта стандартного раствора гексацианоферрата(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



Ионно-молекулярное уравнение



**Сульфатометрия** — метод, основанный на применении титранта  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; используется для определения катионов бария:



**Бариометрия** — метод, в котором в качестве титранта применяется хлорид бария  $\text{BaCl}_2$ ; он используется для определения сульфат-ионов в воде, а также в водных вытяжках из почв и других объектов. Химическая реакция в данном методе аналогична вышеприведенной в сульфатометрическом методе.

Как и в других методах титриметрического анализа, в осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.

## 18.2. Кривые осадительного титрования

Кривая осадительного титрования — графическое изображение зависимости изменения концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе ( $c$ ) от объема прибавленного титранта ( $V_T$ ), т. е. в координатах  $c — V_T$ . Часто кривые осадительного титрования строят в координатах  $p_c — f$ , где  $f$  — степень оттитрованности,  $p_c$  — показатель концентрации определяемого иона (или иона-титранта). Например, показатель концентрации хлорид-ионов  $p_{\text{Cl}} = -\lg[\text{Cl}^-]$ , а ионов серебра  $p_{\text{Ag}} = -\lg[\text{Ag}^+]$ .

При титровании раствора, содержащего ионы хлора, стандартным раствором нитрата серебра образуется осадок  $\text{AgCl}$ . Зная величину произведения растворимости  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ , концентрации ионов

титруемого  $[\text{Cl}^-]$  и стандартного  $[\text{Ag}^+]$  растворов, можно легко вычислить концентрации ионов хлора и серебра в любой момент титрования.

### Пример

10 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaCl}$  титруют 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$ . Вычислим концентрацию хлорид-ионов и показатель концентрации в исходном растворе.  $\text{NaCl}$  полностью диссоциирует на ионы:



$$[\text{Cl}^-] = c_0(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ моль/л}; \quad p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 0,1 = 1.$$

### Расчет концентрации хлорид-ионов до точки эквивалентности.

1. При приливании к раствору  $\text{NaCl}$  5 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  коэффициент оттитрованности станет равным:  $f = V_T / V_a = 5 : 10 = 0,5$ .

Концентрация хлорид-ионов будет равна

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]_1 &= c_0(1 - f) = 0,1(1 - 0,5) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \\ p\text{Cl}_1 &= -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 5 = 1,3. \end{aligned}$$

2. Добавим к раствору  $\text{NaCl}$  9 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ :  $f = 9 : 10 = 0,9$ ;

$$[\text{Cl}^-]_2 = 0,1(1 - 0,9) = 0,1 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad p\text{Cl}_2 = -\lg 10^{-2} = 2.$$

3. Добавим к раствору  $\text{NaCl}$  9,9 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ :

$$\begin{aligned} f &= 9,9 : 10 = 0,99; \quad [\text{Cl}^-]_3 = 0,1(1 - 0,99) = 10^{-3} \text{ моль/л}; \\ p\text{Cl}_3 &= -\lg 10^{-3} = 3. \end{aligned}$$

4. Добавим к раствору  $\text{NaCl}$  9,99 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ :

$$\begin{aligned} f &= 9,99 : 10 = 0,999; \quad [\text{Cl}^-]_4 = 0,1(1 - 0,999) = 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ p\text{Cl}_4 &= -\lg 10^{-4} = 4. \end{aligned}$$

5. Точка эквивалентности наступает при приливании 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . В этот момент в растворе находятся ионы хлора и серебра в концентрации, соответствующей насыщенному раствору  $\text{AgCl}$ :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПП}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ p\text{Ag} &= p\text{Cl}_5 = -\lg 1,303 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,303 = 4,885. \end{aligned}$$

В общем виде в точке эквивалентности показатели концентраций ионов (катионов  $Kt$ , анионов  $An$ ) бинарного труднорастворимого соединения ( $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{AgCl}$ ) рассчитывают по формуле

$$pKt = pAn = 0,5p\text{ПП}, \quad (18.1)$$

где  $pKt = -\lg[Kt^{x+}]$ ;  $pAn = -\lg[An^{x-}]$ ;  $p\text{ПП} = -\lg \text{ПП}$ .

**Расчет концентрации ионов хлора после точки эквивалентности.**  
Концентрацию ионов хлора можно рассчитать, зная произведение растворимости и равновесную концентрацию ионов серебра (титранта):  

$$IP(AgCl) = [Ag^+][Cl^-];$$

$$pIP(AgCl) = pAg + pCl; \quad (18.2)$$

$$pIP(AgCl) = -\lg 1,7 \cdot 10^{-10} = 9,77.$$

Из уравнения (18.2) следует:

$$pCl = pIP(AgCl) - pAg = 9,77 - pAg.$$

Равновесная концентрация ионов серебра и, следовательно,  $pAg$  определяется избытком прибавленного титранта и рассчитывается по формуле

$$[Ag^+] = c_T (f - 1), \quad (18.3)$$

где  $c_T$  — исходная концентрация титранта, моль/л.

6. Вычислим концентрацию ионов хлора при добавлении к 10 мл 0,1 н. раствора NaCl 10,1 мл 0,1 н. раствора  $AgNO_3$ :  $f = 10,1 : 10 = 1,01$ ;

$$[Ag^+] = c_T(1,01 - 1) = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad pAg = -\lg 10^{-3} = 3;$$

$$pCl_6 = 9,77 - 3 = 6,77.$$

7. Добавим 11 мл 0,1 н. раствора  $AgNO_3$ :  $f = 11 : 10 = 1,1$ :

$$[Ag^+] = 0,1(1,1 - 1) = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad pAg = -\lg 10^{-2} = 2;$$

$$pCl_7 = 9,77 - 2 = 7,77.$$

Аналогично можно рассчитать значения  $pCl$  при добавлении: 15 мл, 20 мл  $AgNO_3$ . Данные расчетов  $pCl$  представлены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

**Результаты расчетов  $pCl$  при титровании 10 мл 0,1 н. раствора NaCl стандартным 0,1 н. раствором  $AgNO_3$**

Точки титрования	Добавлено титранта, мл	Степень оттитрованности $f$	Расчета концентраций $[Cl^-]$ и $[Ag^+]$	$pCl = -\lg[Cl^-]$
0	0	0	$[Cl^-] = c_0(NaCl)$	1
1	5	0,5	$[Cl^-] = c_0(1 - f)$	1.5
2	9	0,9	$[Cl^-] = c_0(1 - 0,9)$	2
3	9,9	0,99	$[Cl^-] = c_0(1 - 0,99)$	5
4	9,99	0,999	$[Cl^-] = c_0(1 - 0,999)$	4
5(ТЭ)	10	1	$[Cl^-] = -1/2 \lg IP$	4,885

Точки титрования	Добавлено титранта, мл	Степень оттитрованности $f$	Расчета концентраций $[Cl^-]$ и $[Ag^+]$	$pCl = -\lg[Cl^-]$
6	10,1	1,01	$[Ag^+] = c_T(f - 1)$	6,77
7	11	1,1	$[Ag^+] = c_T(f - 1)$	7,77
8	15	1,5	$[Ag^+] = 0,1(1,5 - 1)$	8,47
9	20	2,0	$[Ag^+] = 0,1(2 - 1)$	8,77

На рис. 18.1 изображена кривая титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра. Рассчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования из-за ряда допущений: пренебрежение разбавлением раствора, изменением ионной силы раствора, растворимостью осадка вблизи ТЭ. Однако эти отличия незначительны, и в целом рассчитанная кривая титрования отражает характер реальной кривой титрования.

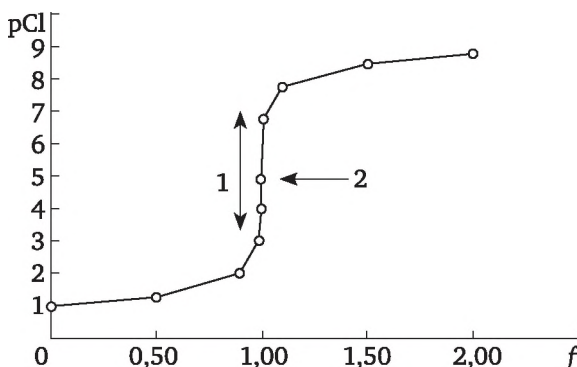


Рис. 18.1. Кривая титрования 0,1 н. раствора NaCl 0,1 н. раствором AgNO<sub>3</sub>:  
1 — скачок титрования; 2 — точка эквивалентности

Скачок титрования лежит в интервале примерно от  $pCl = 3,8$  до  $pCl = 6,2$  ( $\Delta pCl = 2,4$ ). Поэтому для фиксирования точки эквивалентности следует использовать такой индикатор, который резко изменял бы свои свойства в указанном интервале скачка. Скачок кривой титрования тем больше, чем больше величина отношения  $\Delta pCl$  к  $\Delta V_T$  ( $\Delta pCl / \Delta V_T$ ), где  $\Delta pCl$  — приращение показателя концентрации хлорид-иона, наблюдаемое на данном отрезке титрования;  $\Delta V_T$  — количество прибавленного титранта, мл. Чем больше скачок на кривой титрования, тем больше возможностей для подбора соответствующего индикатора.

**Влияние различных факторов на скачок кривой осадительного титрования.** На величину скачка кривой осадительного титрования влияют: концентрация растворов титранта и титруемого раствора; растворимость образующегося при титровании осадка; температура; ионная сила раствора.

С понижением концентраций растворов определяемого вещества и титранта уменьшается протяженность скачка на кривой титрования.

Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на величину скачка титрования: чем меньше растворимость осадка, тем больше скачок на кривой осадительного титрования.

Например, при титровании 0,1 н. растворов NaCl, KBr, KI раствором нитрата серебра образуются осадки:

Химическая реакция	ПР осадка	Величина скачка на кривой титрования
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$	$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$	$\Delta p\text{Cl} \approx 2$
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$	$\text{ПР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$	$\Delta p\text{Br} \approx 4$
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$	$\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$	$\Delta p\text{I} \approx 8$

Температура оказывает влияние на скачок кривой осадительного титрования тогда, когда при варьировании температуры заметно изменяется растворимость осадка. В большинстве случаев растворимость осадка возрастает с увеличением температуры, поэтому осадительное титрование обычно проводят при комнатной температуре.

Изменение ионной силы раствора сравнительно мало сказывается на величине скачка кривой титрования.

### 18.3. Индикаторы осадительного титрования

В методе осадительного титрования для фиксации ТЭ используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

**Осадительные индикаторы** — индикаторы, образующие с титрантом окрашенные осадки в ТЭ или вблизи ее. Растворимость осадка индикатора с титрантом больше, чем титранта с определяемым веществом. Примером осадительных индикаторов может служить хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , предложенный Мором для аргентометрического титрования хлорид-ионов нитратом серебра. Растворимость

$$s(\text{AgCl}) = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

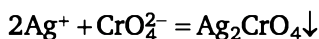
$$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые хлорид-ионы, прибавляют несколько капель водного раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра. В процессе титрования вначале образуется малорастворимый белый осадок хлорида серебра:

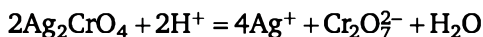


Хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра, поэтому осадок хромата серебра не образуется до тех пор, пока в растворе име-

ются хлорид-ионы. В ТЭ все хлорид-ионы теоретически оттитрованы. Прибавление первой же избыточной капли титранта (раствора нитрата серебра) приводит к возникновению красно-коричневого осадка хромата серебра, и в этот момент титрование заканчивают:



Определение проводят при pH 6,5—10,3, так как в сильноокислых средах (pH < 6,5) осадок хромата серебра растворяется с образованием дихромат-ионов:



В сильнощелочных средах (pH > 10,3) аргентометрическое титрование не проводят, поскольку в щелочных растворах соли серебра дают коричневый осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Требуемая величина кислотности раствора поддерживается введением гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ . В оптимальном случае концентрация хромат-ионов в титруемом растворе должна составлять около 0,005 моль/л. При более высокой концентрации хромат-ионов их собственная желтая окраска затрудняет обнаружение появления красного осадка хромата серебра. При пониженных концентрациях хромат-ионов потребуется некоторый перерасход титранта (раствора нитрата серебра) для образования осадка хромата серебра, что увеличивает ошибку осадительного титрования. Обычно рекомендуется готовить 5 %-ный водный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и точно соблюдать требования методики анализа, предусматривающей прибавление только определенного количества раствора индикатора в каждом конкретном случае.

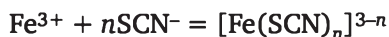
**Металлохромные индикаторы** в осадительном титровании — индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи ТЭ. Один из наиболее известных металлохромных индикаторов осадительного титрования — соль железа(III) — был предложен Я. Фольгардом для тиоцианатометрического определения катионов серебра, а также для аргентометрического определения галогенидов способом обратного титрования. Обычно в качестве соли железа(III) используют железоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Рассмотрим, например, определение катионов серебра  $\text{Ag}^+$  прямым титрованием раствором, содержащим тиоцианат-ионы  $\text{SCN}^-$ . В исходный анализируемый раствор, содержащий катионы серебра, прибавляют небольшое количество индикатора — раствора соли железа(III). При титровании протекает реакция





В ТЭ все катионы серебра теоретически оттитрованы. Прибавление после ТЭ первой же избыточной капли титранта приводит к образованию тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета:



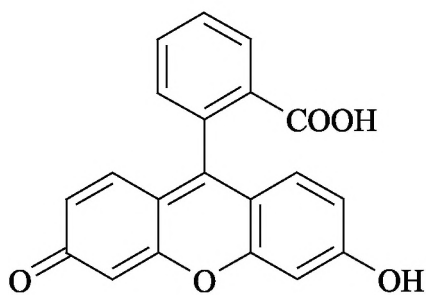
Раствор принимает красную окраску, которая отчетливо наблюдается уже при концентрации комплексов железа(III) около  $6,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л, т. е. индикатор весьма чувствителен по отношению к тиоцианат-ионам. До ТЭ тиоцианатные комплексы железа(III) не образуются, так как тиоцианат-ионы в первую очередь связываются в малорастворимый осадок  $\text{AgSCN}$ .

Титрование проводят в кислой среде ( $\text{pH} < 1$ ) для подавления гидролиза железа(III), поскольку продукты гидролиза также окрашены. Обычно используют растворы с концентрацией  $[\text{Fe}^{3+}] \approx 0,015$  моль/л. При более высокой концентрации железа(III) становится заметной собственная желто-коричневая окраска аквакомплексов железа(III), что затрудняет точную фиксацию КТТ.

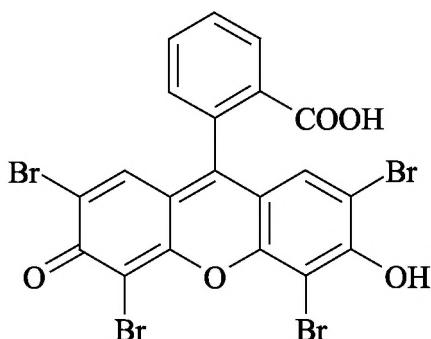
Свободный индикатор железозаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  представляет собой бледно-лиловые прозрачные кристаллы, растворимые в воде, нерастворимые в этаноле. Для приготовления раствора индикатора растворяют 30 г железозаммонийных квасцов в 100 мл воды и для подавления гидролиза железа(III) добавляют разбавленную азотную кислоту до изменения первоначальной коричневой окраски раствора в желтоватозеленую.

**Адсорбционные индикаторы** — индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Индикаторы такого типа являются органическими веществами, которые адсорбируются осадком только в ТЭ, окрашивая его, а до ТЭ адсорбции не происходит. Они являются слабыми протолитами кислотного или основного характера.

Типичными адсорбционными индикаторами являются флуоресцеин и эозин (тетрабромфлуоресцеин).



флуоресцеин



эозин

Эти два индикатора вблизи ТЭ при адсорбции на поверхности образовавшегося при титровании осадка изменяют свой цвет следующим образом.

Индикатор	Цвет в растворе	Цвет на поверхности осадка
Флуоресцеин	Желто-зеленый	Розовый
Эозин	Желтовато-красный	Красно-фиолетовый

**Флуоресцеин** в свободном состоянии представляет собой желто-красный порошок, растворимый в щелочных растворах и в спирте. На практике используют 0,1—0,2 %-ный спиртовой раствор.

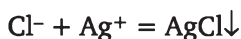
Применяется он при аргентометрическом определении ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

**Эозин** обычно используется как индикатор в виде соли эозината натрия, которая представляет собой водорастворимый порошок красного цвета. На практике применяют 0,5 %-ный водный раствор натриевой соли эозина или 0,1 %-ный раствор эозина в 60—70 %-ном спирте. Используется он при аргентометрическом определении  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Помимо флуоресцеина и эозина в качестве адсорбционных индикаторов применяют также ализариновый красный (при определении  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), бромкрезоловый синий ( $\text{Cl}^-$ ), бромфеноловый синий ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), дифенилкарбазид ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), дифенилкарбазон ( $\text{Cl}^-$ ), 3,6-дихлорфлуоресцеин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), конго красный ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), родамин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), сульфифлуоресцеин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), метаниловый желтый ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), тартразин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), тропеолин 00 ( $\text{Cl}^-$ ), феносафранин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), фуксин ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), эритрозин В ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) и некоторые другие.

**Механизм действия адсорбционных индикаторов** рассматриваемого типа заключается в следующем. Пусть осадительное титрование раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра проводят в присутствии адсорбционного индикатора флуоресцеина, который в водном растворе является слабой кислотой. Обозначим сокращенно молекулу индикатора символом  $\text{HInd}$ .

В процессе титрования образуется белый осадок хлорида серебра:



Индикатор диссоциирует по схеме  $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ .

До ТЭ в растворе имеются неоттитрованные хлорид-ионы. Эти ионы адсорбируются на поверхности осадка  $\text{AgCl}$  в первую очередь, так как входят в его состав. При этом хлорид-ионы обуславливают отрицательный заряд поверхности осадка, который вследствие электростатического отталкивания препятствует адсорбции отрицательно заряженных анионов индикатора  $\text{Ind}^-$ , и последние остаются в растворе. В диффузном слое около отрицательно заряженной поверхности осадка находятся катионы, присутствующие в растворе:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Возникшая

структура поверхности осадка схематически показана на рис. 18.2. Раствор имеет желто-зеленый цвет индикатора. Белый осадок  $\text{AgCl}$  вследствие окраски раствора также выглядит желтым.

После достижения ТЭ, когда практически все хлорид-ионы оттитрованы и перешли в осадок, дальнейшее прибавление титранта  $\text{AgNO}_3$  приводит к появлению в растворе избыточных катионов серебра  $\text{Ag}^+$ . Из всех ионов, имеющих в растворе, эти катионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в первую очередь.

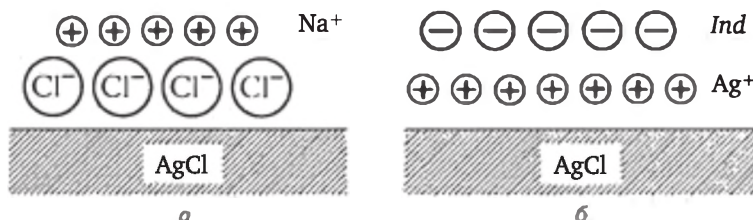


Рис. 18.2. Схематическое изображение структуры поверхности осадка  $\text{AgCl}$  до ТЭ (а) и после ТЭ (б)

Адсорбция катионов серебра на поверхности осадка  $\text{AgCl}$  приводит к появлению положительного заряда, вследствие чего на ней адсорбируются отрицательно заряженные ионы индикатора  $\text{Ind}^-$  (рис. 18.2, б). При адсорбции анионы индикатора образуют с катионами серебра адсорбционный комплекс красно-розового цвета. Таким образом, после ТЭ происходит изменение цвета осадка  $\text{AgCl}$  из желтого в красно-розовый.

**Условия применения адсорбционных индикаторов.** При использовании адсорбционных индикаторов необходимо учитывать влияние следующих условий.

**1. Концентрация реагирующих растворов.** Изменение цвета индикатора при его адсорбции на поверхности осадка после ТЭ заметно тем отчетливее, чем больше поверхность осадка и выше поверхностная концентрация адсорбционных комплексов индикатора. Поэтому следует исключать условия, благоприятствующие уменьшению поверхности осадка, а именно избегать титрование при больших концентрациях реагентов и повышенной ионной силе раствора.

**2. Кислотность раствора.** Оптимальный интервал изменения  $\text{pH}$  раствора при использовании флуоресцеина в качестве адсорбционного индикатора составляет от 6,5 до 10,3. Флуоресцеин — слабая кислота ( $\text{pK}_\text{к} \approx 8$ ). При низких значениях  $\text{pH}$  раствора кислотная диссоциация флуоресцеина подавляется, концентрация анионов  $\text{Ind}^-$  в растворе понижается. В щелочных же растворах при  $\text{pH} > 10,3$  происходит образование темного осадка оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Эозин можно применять в качестве адсорбционного индикатора в интервале значений  $\text{pH}$  от 2 до 10,3.

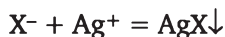
**3. Адсорбционная способность индикаторов.** Очевидно, что индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов, так как в противном случае раствор окажется недотитрованным. Так, например, эозин можно применять при определении анионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , однако его нельзя использовать при определении хлорид-ионов, так как осадок  $\text{AgCl}$  адсорбирует анионы эозина еще до достижения ТЭ. Установлен следующий ряд адсорбционной способности анионов при pH 7 на поверхности осадка хлорида серебра при аргентометрическом титровании:  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{анион эозина} > \text{Cl}^-$ , анион дихлорфлуоресцеина  $> \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{анион флуоресцеина} > \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Каждый предшествующий анион этого ряда адсорбируется на поверхности осадка хлорида серебра раньше последующего. Из рассмотрения этого ряда следует, что, как отмечено выше, в присутствии эозина можно определять аргентометрически анионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , но нельзя определять  $\text{Cl}^-$ ; в присутствии флуоресцеина можно определять все пять указанных анионов.

**4. Скорость титрования.** Адсорбция индикатора — обратимый процесс, который протекает во времени. Поэтому титрование вблизи ТЭ следует проводить медленно.

**5. Титрование ведут в рассеянном свете,** поскольку при большой поверхности осадка, а также наличии светочувствительных катионов серебра и анионов индикатора ускоряется фотохимическое разложение соединений серебра.

## 18.4. Аргентометрия

**Сущность метода.** Аргентометрия, или аргентометрическое титрование, — это метод осадительного титрования, основанный на использовании стандартного раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в качестве реагента-осадителя. В основе метода лежат осадительные реакции



где  $\text{X}^-$  —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и др.

Титрование проводят обычно в присутствии индикаторов. В качестве основного титранта используют стандартный раствор  $\text{AgNO}_3$ , чаще всего с концентрацией 0,1 и 0,05 моль/л. Нитрат серебра в водном растворе неустойчив вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов с участием катионов серебра(I). Поэтому вначале раствор нитрата серебра готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по стандартному раствору хлорида натрия в присутствии хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в качестве индикатора. Стандартизированный раствор нитрата серебра хранят в темном месте в сосудах из темного стекла с притертыми пробками.

Расчет концентрации и титра стандартизированного раствора нитрата серебра проводят по формулам:

$$c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl});$$

$$c(\text{AgNO}_3) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) / V(\text{AgNO}_3);$$

$$T(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3) / 1000.$$

**Разновидности аргентометрии.** В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают следующие четыре метода аргентометрического титрования: Гей-Люссака, Мора, Фаянса — Фишера — Ходакова и Фольгарда.

**Метод Гей-Люссака (1832)** — прямое титрование галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра без индикаторов. Окончание титрования фиксируют визуально по прекращению образования осадка соли серебра и просветлению раствора. Метод дает точные результаты, но сравнительно продолжителен и требует экспериментального навыка. В настоящее время применяется редко.

**Метод Мора (1856)** — прямое титрование галогенид-ионов раствором нитрата серебра в присутствии индикатора — раствора хромата калия. Применяется для определения  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , однако не позволяет определять  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$ , так как при их титровании происходит соосаждение хромата калия с осадками  $\text{AgI}$  или  $\text{AgSCN}$ .

Определению мешают катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , образующие осадки хроматов, а также анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др., дающие осадки солей серебра.

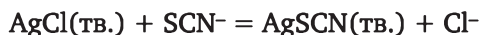
**Метод Фаянса (1923) — Фишера — Ходакова (1927)** — прямое титрование галогенид-ионов раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов — флуоресцеина, эозина и др. Этот метод позволяет определять хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, тиоцианаты.

**Метод Фольгарда (около 1870)** — обратное титрование избытка катионов серебра раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$  в присутствии индикатора железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Применяется для определения галогенид-ионов,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  и др.

К анализируемому раствору, содержащему определяемые анионы, прибавляют разбавленную азотную кислоту, затем избыток стандартного раствора нитрата серебра и несколько капель индикатора (раствора железоаммонийных квасцов). Перемешивают смесь и титруют не вступившие в реакцию, т. е. остаточные, катионы серебра стандартным раствором тиоцианата аммония или калия до появления розовой окраски раствора (цвет тиоцианатных комплексов железа(III) при низких концентрациях). Расчет концентрации и титра анализируемого раствора по определяемому аниону проводят как обычно при обратном титровании.



При определении хлоридов по методу Фольгарда возможен некоторый перерасход титранта вследствие протекания реакции между осадком AgCl и тиоцианат-ионами с образованием тиоцианата серебра по схеме



Это объясняется более низкой растворимостью тиоцианата серебра по сравнению с хлоридом серебра:

$$\text{PP}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12} < \text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Для устранения этого либо количественно отделяют раствор от осадка, после чего оттитровывают избыток катионов  $\text{Ag}^+$  в фильтрате, либо перед прибавлением титранта, содержащего ионы  $\text{SCN}^-$ , в колбу для титрования вводят индифферентную органическую жидкость (тяжелее воды), не смешивающуюся с водой, например нитробензол, слой которой, покрывая осадок, изолирует его от раствора. Метод Фольгарда позволяет проводить титрование в сильноокислой среде, в которой определению не мешают оксалат- и арсенат-ионы, также образующие с катионами серебра малорастворимые соли серебра. Из кислых растворов осадки этих солей не выделяются.

**Применение аргентометрии.** Из всех методов осадительного титрования аргентометрия является наиболее распространенной в аналитической практике. Ее используют в анализе как органических, так и неорганических веществ. В агрохимическом анализе применяется для анализа почвы, почвенных вытяжек, удобрений и других объектов.

## 18.5. Тиоцианатометрия

**Сущность метода.** Тиоцианатометрия, или тиоцианатометрическое титрование (роданометрия, или роданометрическое титрование), — это метод титриметрического анализа, основанный на применении стандартного раствора тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или тиоцианата калия  $\text{KSCN}$ ) в качестве реагента, взаимодействующего с определяемым веществом (обычно с катионами серебра  $\text{Ag}^+$ ).

Метод используется для определения серебра в содержащих его соединениях с применением индикатора Фольгарда — железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в азотнокислой среде для подавления гидролиза солей железа(III), поскольку окрашенные продукты гидролиза затрудняют определение окраски титруемого раствора в КТТ.

В основе метода лежит реакция



При титровании анализируемого раствора, содержащего определяемые катионы серебра, раствором тиоцианата аммония или калия



титруемый раствор окрашивается вблизи ТЭ в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III), обладающих интенсивной красной окраской (см. описание метода Фольгарда в параграфе 18.4). Этот метод, как отмечалось ранее, позволяет проводить титрование в кислой среде, поскольку тиоцианатные комплексы железа(III) устойчивы в кислых растворах, а образующийся при титровании осадок тиоцианата серебра не растворяется в кислой среде.

Титрование можно проводить в присутствии таких катионов, как  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , не образующих осадка с тиоцианат-ионами в кислой среде.

**Приготовление титранта.** В качестве титранта используют водные растворы тиоцианатов аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$ , обычно с концентрацией 0,1 моль/л. Раствор титранта вначале готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по стандартному раствору нитрата серебра. Навеску 7,7 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  растворяют в воде в мерной колбе на 1000 мл и доводят водой объем раствора до метки. Для стандартизации приготовленного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  смешивают 25 мл стандартного 0,1 н. раствора нитрата серебра, 50 мл воды, 2 мл азотной кислоты и 2 мл раствора индикатора (железоаммонийные квасцы). Смесь титруют раствором тиоцианата аммония, приготовленного, как описано выше, до появления желто-розовой окраски раствора.

**Применение тиоцианатометрии.** Метод используется для определения серебра в объектах, содержащих серебро. Тиоцианатометрическое определение галогенов выполняют по методу Фольгарда (см. параграф 18.4).

Тиоцианатометрические определения применяют чаще, чем аргентометрические. Присутствие кислот не мешает титрованию по методу Фольгарда и даже способствует получению более точных результатов, так как кислая среда подавляет гидролиз соли железа(III). Метод позволяет определять ионы  $\text{Cl}^-$  не только в щелочной, но и в кислой среде. Определению не мешает присутствие  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и некоторых других ионов. Однако если в анализируемом растворе имеются окислители или соли ртути, то применение метода Фольгарда становится невозможным, так как окислители разрушают ионы  $\text{SCN}^-$ , а катионы ртути осаждают их. Щелочной исследуемый раствор нейтрализуют перед титрованием азотной кислотой, иначе ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , входящие в состав индикатора, образуют осадок гидроксида железа(III).

## 18.6. Гексацианоферратометрия

**Сущность метода.** Гексацианоферратометрия, или гексацианоферратометрическое титрование, — это метод определения катионов металлов с использованием в качестве реагента стандартного раствора гексацианоферрата(II) калия (ферроцианида)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Метод основан на использовании реакции образования малорастворимых ферро-

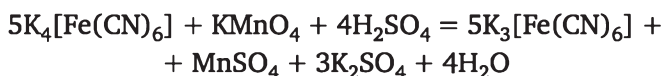
цианидов металлов. Титрование проводят в присутствии индикаторов. Так, катионы цинка  $Zn^{2+}$  в солях цинка определяют гексацианоферратометрически путем титрования анализируемого раствора, содержащего катионы цинка, раствором ферроцианида калия в кислой среде. При этом протекает реакция



Титрование проводят медленно, при перемешивании раствора в присутствии окислительно-восстановительного индикатора дифениламина  $(C_6H_5)_2NH$  и гексацианоферрата(III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Вблизи ТЭ наблюдается изменение окраски титруемого раствора от сине-фиолетовой до салатовой.

В рассматриваемом случае роль индикатора дифениламина и добавок феррицианида калия сводится к следующему. При добавлении в исходный анализируемый раствор окислительно-восстановительного индикатора дифениламина и небольшого количества  $K_3[Fe(CN)_6]$  железо(III) ферроцианид-иона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  окисляет индикатор дифениламин, переводя его в окрашенную сине-фиолетовую форму; исходный анализируемый раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет. После достижения ТЭ первая избыточная капля титранта (раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ ) увеличивает концентрацию ферроцианид-ионов  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  — восстановленной формы редокс-пары  $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-} \mid [Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$ . При этом понижается реальный окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары, соответствующий потенциалу раствора, до значения, при котором окрашенная форма индикатора переходит в бесцветную. Титруемый раствор принимает окраску соединений железа. Визуально это фиксируется как переход цвета титруемого раствора из сине-фиолетового в салатový (или синева́то-салатовый). Титрование вблизи ТЭ проводят медленно, при перемешивании раствора, так как при быстром образовании осадка катионы цинка адсорбируются на его поверхности и соосаждаются с ним, что приводит к преждевременной фиксации «ложной» КТТ.

**Титрант метода.** В качестве титранта для прямого титрования применяют стандартный раствор гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Титрант готовят вначале с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по стандартному раствору перманганата калия в сернокислой среде на основе реакции



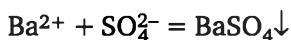
в присутствии индикатора метилового фиолетового. Вблизи ТЭ наблюдается изменение окраски титруемого раствора от желто-зеленой до красно-коричневой. Титрант хранят в темной посуде в защищенном от света месте.

**Определение конечной точки титрования.** Чтобы установить КТТ, в гексацианоферратометрии используют в качестве индикатора дифениламин (при определении  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.); 3,3-диметилнафтизин (при определении  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.); ализариновый красный S (при определении  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ); дифенилкарбазон (при определении  $\text{Cd}^{2+}$ ). Иногда для определения КТТ применяют безиндикаторный способ, визуально фиксируя конец титрования по началу пептизации осадка. Так поступают при определении  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и в ряде других случаев.

**Применение гексацианоферратометрии.** Возможности метода очень широкие. Он позволяет определять многие катионы:  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др. Способом косвенного титрования определяют и ортофосфат-анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 18.7. Сульфатометрия

**Сущность метода.** Сульфатометрия, или сульфатометрическое титрование, — метод определения катионов бария  $\text{Ba}^{2+}$  путем титрования анализируемого раствора стандартным раствором серной кислоты. В основе метода лежит реакция осаждения катионов бария в виде малорастворимого осадка сульфата бария ( $\text{ПР} = 1,08 \cdot 10^{-10}$ ):

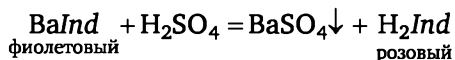


Окончание титрования фиксируют индикаторным методом.

**Титранты метода.** Титрантами служат стандартные растворы серной кислоты (обычно концентрацией 0,05 моль/л). Раствор серной кислоты готовят и стандартизируют так же, как и в методе кислотно-основного титрования.

**Индикаторы метода.** Применяют металлохромные индикаторы из группы азокрасителей — нитрохромазо (нитроортоаниловый С) и ортоаниловый А. Эти индикаторы ( $\text{H}_2\text{Ind}$ ) в растворе окрашены в розовый цвет, а их комплексы с катионами бария — в фиолетовый.

При титровании растворов, содержащих катионы бария, раствором серной кислоты первоначальная фиолетовая окраска раствора, обусловленная присутствием комплексов бария с индикатором, вблизи ТЭ переходит в розовую вследствие разрушения комплексов при их взаимодействии с титрантом — серной кислотой:



**Способ проведения титрования.** Катионы бария определяют прямым титрованием анализируемого раствора, содержащего эти катионы, стандартным раствором серной кислоты в присутствии инди-

торов. Можно определять также серную кислоту и сульфаты, титруя анализируемый раствор, содержащий сульфат-ионы, стандартным раствором соли бария до изменения окраски раствора из розовой в фиолетовую. В таком случае метод называется бариметрия.

**Преимущества метода.** Использование данного метода для определения бария и сульфатов вместо гораздо более трудоемкого и продолжительного классического гравиметрического метода ускоряет и упрощает проведение анализа. В агрохимическом анализе применяют для определения сульфатов в воде, почвенных вытяжках и удобрениях.

## 18.8. Индикаторные ошибки осадительного титрования

Систематические ошибки осадительного титрования обусловлены двумя факторами: 1) растворимостью осадка, образующегося при взаимодействии титранта с определяемым ионом, вследствие чего некоторое количество осаждаемых определяемых ионов остается в растворе; 2) индикаторной ошибкой, вызванной присутствием в КТТ избыточного количества титранта-осадителя в результате некоторого перетитрования раствора, так как часть титранта расходуется на взаимодействие с индикатором после ТЭ.

Ошибки, связанные с растворимостью осадка в ТЭ, можно учесть, зная произведение растворимости этого осадка. В осадительном титровании используют только такие реакции осаждения, в которых определяемые ионы переходят в ТЭ в осадок не менее чем на 99,99 %, т. е. ошибка титрования, обусловленная растворимостью осадка, не должна превышать 0,01 %.

Перерасход титранта за счет его взаимодействия с индикатором на практике учитывают, проводя холостое титрование раствора того же объема, что и анализируемый, содержащего в том же количестве индикатор и суспензию инертного вещества, например карбоната кальция (имитация осадка), но не содержащего осаждаемые определяемые ионы.

Проведем количественную оценку индикаторной ошибки осадительного титрования. Пусть  $n$  — стехиометрическое количество титранта, израсходованное на титрование определяемых ионов в ТЭ;  $\Delta n$  — избыточное (по сравнению со стехиометрическим) количество титранта в КТТ. Тогда относительная индикаторная ошибка  $X$  осадительного титрования будет равна (%):

$$X = \frac{\Delta n}{n} \cdot 100. \quad (18.4)$$

Таким образом, в данном случае индикаторная ошибка  $X$  осадительного титрования определяется как доля (в процентах) избыточного титранта от его стехиометрического количества. Очевидно, что

$$\Delta n = c(T)[V(B) + V(T)], \quad (18.5)$$

где  $c(T)$  — концентрация титранта в титруемом растворе в КТТ, моль/л;  $V(B)$  — исходный объем анализируемого раствора;  $V(T)$  — общий объем прибавленного титранта.

В расчетах принимается, что объем прибавленного титранта в ТЭ и в КТТ — один и тот же и равен  $V(T)$ . В данном случае это допущение не приводит к заметной ошибке расчета в силу незначительности различия объемов титранта в ТЭ и в КТТ. Тогда  $n = c'(T) / V(T)$ , где  $c'(T)$  — концентрация исходного раствора титранта, моль/л.

Окончательно для расчета  $X$  получаем

$$V = \frac{c(T)[V(B) + V(T)]}{c'(T) + V(T)} \cdot 100. \quad (18.6)$$

Концентрацию  $c'(T)$  активного вещества титранта можно вычислить с учетом известной концентрации и природы индикатора.

В случае осадительного индикатора величину  $c(T)$  рассчитывают исходя из произведения растворимости осадка, образуемого индикатором с титрантом. Так, при использовании argentометрического метода Мора в титруемый раствор вводят в качестве индикатора хромат калия  $K_2CrO_4$ , который после ТЭ образует с нитратом серебра  $AgNO_3$  красный осадок хромата серебра  $Ag_2CrO_4$ . Концентрацию  $[Ag^+]$  (избыточного титранта) в КТТ можно рассчитать из величины произведения растворимости хромата серебра:

$$ПР(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]}}.$$

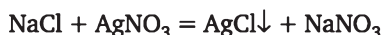
Зная концентрацию хромат-ионов в титруемом растворе, можно вычислить концентрацию  $[Ag^+]$  и, подставив числовое значение  $[Ag^+]$  вместо  $c(T)$  в формулу (18.6), найти величину относительной индикаторной ошибки осадительного титрования.

Из рассмотренного примера следует, что чем больше концентрация хромат-ионов в КТТ, тем ниже концентрация  $[Ag^+]$  катионов серебра и, следовательно, меньше относительная индикаторная ошибка  $X$ . Однако слишком высокую концентрацию индикатора создавать не следует, так как высокая интенсивная собственная желтая окраска хромат-ионов будет затруднять фиксацию момента начала образования красного осадка хромата серебра.

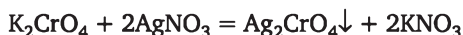
#### Пример

Определите индикаторную ошибку осадительного титрования 20 мл раствора хлорида натрия стандартным раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л в присутствии индикатора — хромата калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Произведение растворимости хромата серебра равно  $1,1 \cdot 10^{-12}$ .

*Решение.* При титровании протекает реакция



После того как прореагируют все хлорид-ионы, избыточный титрант образует с индикатором (хроматом калия) красный осадок хромата серебра:



В этот момент титрование заканчивают.

Относительная ошибка осадительного титрования  $X$  в данном случае обусловлена избыточным количеством титранта  $\Delta n$ , перерасходованного в КТТ, по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством  $n$ , необходимым для осаждения хлорид-ионов:

$$X = \Delta n \cdot 100 / n, \%$$

Очевидно, что  $n = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,05 \cdot 0,02 = 0,0010$  моль/л.

Полагая, что объем израсходованного титранта в КТТ равен его объему в ТЭ, имеем

$$\Delta n = c \cdot [V(\text{NaCl}) + V(\text{AgNO}_3)] = c(0,02 + 0,02) = 0,040c \text{ (моль)},$$

где  $c$  — концентрация титранта — нитрата серебра — в КТТ, равная концентрации катионов серебра, которую находим из произведения растворимости хромата серебра:

$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = c^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Концентрация хромат-ионов равна концентрации хромата калия  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-3}$  моль/л, следовательно,

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 10^{-3}} = 3,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Теперь находим индикаторную ошибку  $X$ :

$$X = 0,040 \cdot 3,32 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 0,001 = 0,13 \%$$

Таким образом, перерасход титранта по сравнению со стехиометрическим составляет 0,13 %.

---

## 18.9. Лабораторные работы

### Работа 18.9.1. Приготовление стандартизированного раствора нитрата серебра

Первичными стандартами для стандартизации раствора нитрата серебра служат хлориды натрия или калия. Готовят стандартный раствор хлорида натрия и приблизительно 0,02 н. раствор нитрата серебра, стандартизируют второй раствор по первому.

**Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.** Раствор хлорида натрия (или хлорида калия) готовят из химически чистой соли (или из фиксалялов). Молярная масса эквивалентов хлорида натрия равна его молярной массе (58,45 г/моль). Теоретически для приготовления 0,1 л 0,02 н. раствора требуется  $58,45 \cdot 0,02 \cdot 0,1 = 0,1169$  г NaCl.



Возьмите на аналитических весах навеску приблизительно 0,12 г хлорида натрия, перенесите ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворите, добавьте воды до метки и хорошо перемешайте. Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалентов хлорида натрия.

Допустим, что навеска хлорида натрия равна 0,1226 г. Тогда

$$T(\text{NaCl}) = 0,1226 : 100 = 0,001226 \text{ г/мл},$$

молярная концентрация эквивалентов

$$c_{\text{эк}}(\text{NaCl}) = 0,001226 \cdot 1000 : 58,45 = 0,02098 \text{ моль/л}.$$

**Приготовление 100 мл приблизительно 0,02 н. раствора нитрата серебра.** Нитрат серебра является дефицитным реактивом и обычно растворы его имеют концентрацию не выше 0,05 н. Для данной работы вполне пригоден 0,02 н. раствор. При argentометрическом титровании молярная масса эквивалентов  $\text{AgNO}_3$  равна его молярной массе 169,9 г/моль. Поэтому для приготовления 0,02 н. раствора необходимо  $169,9 \cdot 0,02 \cdot 0,1 = 0,3398$  г  $\text{AgNO}_3$ . Однако брать точно такую навеску не имеет смысла, так как выпускаемый нитрат серебра всегда содержит примеси.

Взвешивают на технотехимических весах приблизительно 0,34—0,35 г нитрата серебра, переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют ее в небольшом количестве воды и добавляют воды до метки. Можно хранить раствор в колбе, обернув ее черной бумагой, но лучше перелить его в склянку темного стекла. На свету нитрат серебра разлагается с выделением свободного серебра.

**Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия.** Тщательно вымытую бюретку ополаскивают раствором нитрата серебра и готовят ее к титрованию. Мерную пипетку (10 мл) промывают раствором хлорида натрия и переносят 10,00 мл раствора в коническую колбу, приливают 2 капли насыщенного раствора хромата калия и осторожно, по каплям, титруют раствором нитрата серебра при перемешивании до перехода желтой окраски смеси в красноватую от одной избыточной капли нитрата серебра. Повторив титрование 2—3 раза, находят среднее из сходящихся отсчетов и вычисляют молярную концентрацию раствора нитрата серебра.

#### Пример

На титрование 10,00 мл 0,02097 н. раствора хлорида натрия пошло в среднем 10,26 мл раствора нитрата серебра. Тогда

$$c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = c_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) / V(\text{AgNO}_3) = (0,02097 \cdot 10,00) : 10,26 = 0,02043 \text{ моль/л}.$$

Если предполагается определять содержание  $\text{Cl}^-$  в серии образцов, то вычисляют также титр раствора нитрата серебра по хлору

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = M_{\text{эк}}(\text{Cl}) \cdot c(\text{AgNO}_3) / 1000 = (35,46 \cdot 0,02043) : 1000 = 0,0007244 \text{ г/мл}.$$

Это означает, что 1 мл раствора нитрата серебра соответствует 0,0007244 г оттитрованного хлорид-иона.

### Работа 18.9.2. Определение содержания хлорид-ионов в образцах по Мору

Техника определения аналогична стандартизации раствора нитрата серебра. Содержание ионов  $\text{Cl}^-$  определяют в удобрениях, почве, воде и других объектах.

**Ход определения.** Пробирку с образцом анализируемого вещества взвешивают и переносят содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Взвешивают пустую пробирку и по разности находят величину навески.

Навеску вещества растворяют в воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Отбирая пипеткой по 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, титруют его раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. Из сходящихся отсчетов находят среднее и вычисляют процентное содержание хлора в образце.

#### Пример

Навеска вещества составляла 0,1302 г, а на титрование 10,00 мл полученного раствора пошло в среднем 4,74 мл раствора нитрата серебра с титром  $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,0007244$  г/мл. Достаточно умножить объем  $\text{AgNO}_3$  на титр раствора нитрата серебра по хлору, чтобы найти массу  $\text{Cl}^-$  в 10,00 мл анализируемого раствора:  $4,74 \cdot 0,0007244 = 0,003434$  г.

Весь раствор содержит хлора в 10 раз больше:  $0,003434 \cdot 10 = 0,03434$  г.

Далее вычисляют массовую долю (%) хлора в образце:

$$\omega = m(\text{Cl}) / m(\text{навески}) = 0,03434 \text{ г} : 0,1302 \text{ г} \cdot 100 = 26,37 \text{ \%}.$$

### Работа 18.9.3. Определение содержания хлорид-ионов в воде по Мору

Методика определения хлорид-ионов в воде аналогична вышеописанной (см. работу 18.9.2).

**Ход определения.** Переносят мерной пипеткой 50 мл анализируемой воды в коническую колбу, добавляют 2—3 капли хромата калия и титруют воду раствором нитрата серебра до появления красноватой окраски. Титрование повторяют 2—3 раза и рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов хлорид-ионов в воде:

$$c_{\text{эк}}(\text{Cl}^-) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Зная концентрацию хлорид-ионов, можно найти массу хлорид-ионов в 1 л воды по формуле

$$m(\text{Cl}^-) = c_{\text{эк}}(\text{Cl}^-) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Cl}^-).$$

#### Работа 18.9.4. Приготовление стандартизированного раствора тиоцианата аммония

Раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$  с точно известным титром нельзя приготовить растворением навески, так как эти соли очень гигроскопичны. Поэтому готовят раствор с приблизительной концентрацией и устанавливают ее по стандартизированному раствору нитрата серебра. Индикатором служит насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы предупредить гидролиз соли  $\text{Fe}(\text{III})$ , к самому индикатору и к анализируемому раствору прибавляют перед титрованием 3—5 мл 6 н. азотной кислоты.

**Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиоцианата аммония.** Молярная масса эквивалентов  $\text{NH}_4\text{SCN}$  равна его молярной массе (76,12 г/моль). Поэтому в 0,1 л (100 мл) 0,05 н. раствора должно содержаться  $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$  г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Взвешивают на аналитических весах навеску 0,3—0,4 г, переносят в колбу вместимостью 100 мл, растворяют, доливая воду, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

**Стандартизация раствора тиоцианата аммония по нитрату серебра.** Готовят бюретку для титрования раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Пипетку ополаскивают раствором нитрата серебра и переносят 10,00 мл его в коническую колбу. Добавляют в колбу 1 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (индикатор) и 3 мл 6 н. азотной кислоты и медленно при непрерывном перемешивании приливают из бюретки раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Титрование прекращают после появления коричнево-розовой окраски  $\text{Fe}(\text{SCN})_x^{(3-x)}$ , не исчезающей при энергичном встряхивании. Повторяют титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов находят среднее и вычисляют концентрацию  $\text{pH}_4\text{scn}$ .

#### Пример

На титрование 10,00 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра израсходовано в среднем 4,10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Концентрация  $\text{NH}_4\text{SCN}$   $c_{\text{эк}}$  равна

$$c_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = c_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) / V(\text{NH}_4\text{SCN}) = \\ = (0,02043 \cdot 10,00) / 4,10 = 0,04983 \text{ моль/л.}$$

#### Работа 18.9.5. Определение содержания хлорид-ионов в образце по Фольгарду

Галогены по Фольгарду определяют обратным титрованием остатка нитрата серебра раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Однако точное титрование возможно здесь лишь при условии, что будут приняты меры, предотвращающие или замедляющие реакцию между хлоридом серебра и избытком тиоцианата железа, при которой появляющаяся сначала окраска постепенно исчезает:



Лучше всего отфильтровать осадок  $\text{AgCl}$  перед титрованием избытка нитрата серебра раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Но иногда вместо этого к раствору добавляют какую-нибудь органическую жидкость (нитробензол, тетрагидрид углерода и т. п.), не смешивающуюся с водой и как бы изолирующую осадок  $\text{AgCl}$  от избытка тиоцианата.

**Ход определения.** Пробирку с образцом анализируемого вещества взвешивают на аналитических весах. Навеску вещества растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят водой объем раствора до метки (концентрация хлорида в растворе должна быть не более 0,05 н.). Переносят пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, добавляют 3 мл 6 н. азотной кислоты и приливают из бюретки избыток раствора  $\text{AgNO}_3$ , например 18,00 мл. Затем осадок хлорида серебра отделяют от раствора фильтрованием, собирая фильтрат в другую колбу. После того как осадок хлорида серебра отфильтровали, его следует промыть, собирая промывные воды в колбу с фильтратом. Титруют остаток нитрата серебра раствором  $(\text{NH}_4\text{SCN})$ , как описано в предыдущем параграфе. Повторив определение 2—3 раза, находят среднее.

#### Пример

Навеску образца  $\text{NaCl}$  0,2254 г растворили в 100 мл воды. К 10,00 мл этого раствора добавили 18,00 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра. На титрование его избытка пошло 5,78 мл 0,04982 н. раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Прежде всего вычислим, какой объем 0,02043 н. раствора нитрата серебра соответствует затраченным на титрование 5,78 мл 0,04982 н. раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ :

$$V(\text{AgNO}_3) \cdot 0,02043 = 5,78 \cdot 0,04982;$$

$$V(\text{AgNO}_3) = (5,78 \cdot 0,04982) : 0,02043 = 14,09 \text{ мл.}$$

Следовательно, на осаждение иона  $\text{Cl}^-$  пошло  $18,00 - 14,09 = 3,91$  мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра. Отсюда легко найти концентрацию раствора хлорида натрия:

$$c_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot 10,00 = 0,02043 \cdot 3,91 = 0,02043 \cdot 3,91/10,00 = 0,007988 \text{ моль/л.}$$

Поскольку молярная масса эквивалентов хлора равна 35,46 г/моль, масса хлора в навеске  $\text{NaCl}$  при объеме раствора  $V_p = 0,1$  л составляет

$$m(\text{Cl}^-) = c_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Cl}^-) \cdot V_p = 0,007988 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,2833 \text{ г;}$$

$$\omega(\text{Cl}^-) = m(\text{Cl}^-)/m(\text{образца}) = 0,2833 \text{ г} / 0,2254 \text{ г} = 0,1257 (12,57 \%).$$

По методу Фольгарда определяют также содержание ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , при этом отфильтровывать осадки бромида или иодида серебра не требуется. Нужно учитывать, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окисляют иодиды до свободного иода, поэтому индикатор добавляют после осаждения всех ионов  $\text{I}^-$  нитратом серебра.

### Работа 18.9.6. Определение содержания трихлорацетата натрия в техническом препарате (по хлору)

Технический трихлорацетат натрия (ТХА) — гербицид для уничтожения сорняков злаков. Он представляет собой кристаллическое вещество белого или светло-коричневого цвета, хорошо растворимое в воде. Технический препарат содержит около 87 % трихлорацетата натрия  $\text{CCl}_3\text{COONa}$ , а также примеси неорганических хлоридов натрия, калия и др.

По Фольгарду сначала определяют массовую долю (%) хлора в неорганических соединениях, а затем после разрушения (протолиза) трихлорацетата действием щелочи — общую массовую долю (%) хлора в техническом препарате. По разности находят массовую долю (%) хлора в трихлорацетате натрия.

1. *Определение массовой доли (%) хлорид-ионов в неорганических соединениях* (примесях  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и др.). Точную навеску препарата (2—2,5 г) помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют, доводят водой раствор до метки, перемешивают. Мерной пипеткой переносят в коническую колбу 10 мл раствора, приливают 5—10 мл концентрированной азотной кислоты и прибавляют из бюретки 10 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра. Избыток его оттитровывают 0,05 н. раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии индикатора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

Массовую долю (%) хлоридов ( $\omega_1$ ) неорганических соединений вычисляют по формуле

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{(V - V_1) \cdot 0,001773 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 10}, \quad (18.7)$$

где  $V$  — объем 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , взятый для анализа (10 мл);  $V_1$  — объем 0,05 н. раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , пошедший на титрование избытка  $\text{AgNO}_3$ , мл; 0,001773 г/мл — титр  $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$  по хлорид-иону 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ ;  $m$  — навеска технического препарата, г.

2. *Определение массовой доли (%) общего содержания хлорид-ионов в техническом препарате.* В коническую колбу переносят 10 мл приготовленного ранее раствора анализируемого образца (см. п. 1), приливают 10 мл 30 %-ного раствора  $\text{NaOH}$  и 50 мл воды. Соединив колбу с обратным шариковым холодильником, кипятят ее содержимое в течение 2 ч. Затем дают жидкости остыть и промывают холодильник водой, собирая промывные воды в ту же колбу. К полученному раствору прибавляют 20 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты и приливают из бюретки 30 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра. Избыток нитрата серебра титруют 0,05 н. раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии индикатора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Массовую долю общего содержания хлорид-ионов ( $\omega$ ) вычисляют по приведенной выше формуле (18.7):

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{(V' - V_2) \cdot 0,001773 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 10},$$

где  $V'$  — объем 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , прилитый из бюретки в колбу с анализируемой жидкостью (30 мл);  $V_2$  — объем 0,05 н. раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , израсходованный на титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  при определении общего содержания хлорид-ионов, мл; 250 — общий объем исходного анализируемого раствора, мл; 10 — объем исходного анализируемого раствора, взятый для протолиза, мл.

3. *Определение массовой доли (%) трихлорацетата натрия в препарате ( $\omega_2$ ).* Массовую долю (%) трихлорацетата натрия в препарате ( $\omega_2$ ) находят по формуле

$$\omega_2 = (\omega - \omega_1) (185,5 : 106,5), \quad (18.8)$$

где  $\omega$  — массовая доля общего содержания хлорид-ионов в препарате, %;  $\omega_1$  — массовая доля хлорид-ионов в неорганических примесях, %; 185,5 — молярная масса трихлорацетата натрия, г/моль; 106,5 — масса хлорид-ионов, содержащихся в 1 моль трихлоранетата натрия.

## 18.10. Применение осадительного титрования при исследовании агрономических объектов

Методики определения хлоридов, сульфатов в почвенных вытяжках, воде, пестицидах основаны на осадительном титровании. Например, турбидиметрический метод определения хлорид-ионов и сульфатов при анализе засоленных почв; определение содержания трихлорацетата натрия в гербицидах по Фольгарду; аргентометрический метод определения хлорида натрия в водах для полива сельскохозяйственных культур.

Осадительное титрование в сочетании с физико-химическими методами фиксирования ТЭ широко применяется для анализа сточных вод на содержание катионов серебра, бария, цинка, анионов брома, иодид-ионов, цианид-ионов и др. Сточные воды после очистки очень часто используют для орошения, но перед этим они должны пройти контроль на содержание различных загрязняющих веществ, и в этом немалая роль отводится осадительному титрованию.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность осадительного титрования? Перечислите требования к реакциям в осадительном титровании.
2. По какому принципу классифицируются методы осадительного титрования? Перечислите основные методы, их особенности.
3. В чем сущность аргентометрии? Какие вещества применяют в методе Мора в качестве титранта, индикатора?
4. Каковы особенности тиюцианатометрии? Укажите область применения метода Фольгарда.



5. В каких координатах строят кривые осадительного титрования? Как рассчитывают концентрации ионов в разные моменты титрования?

6. Какие типы индикаторов применяют в осадительном титровании? Опишите механизм их действия.

7. Каковы источники ошибок в осадительном титровании? Укажите способы расчета погрешностей титрования.

8. Навеску сильвинита 0,9320 г растворили и довели объем водой до 250 мл; взяли 25,00 мл этого раствора для титрования 0,01514 н. раствором нитрата серебра; на титрование израсходовали 21,30 мл  $\text{AgNO}_3$ . Вычислите массовую долю (%) хлорида калия в сильвините.

*Ответ:* 87,6 %.

9. На титрование 50 мл воды израсходовали 5,45 мл 0,09865 н. раствора хлорида бария. Рассчитайте молярную концентрацию сульфат-ионов и массу их в 1 л воды.

*Ответ:* 0,001075 моль/л; 0,05269 г/л.

10. Рассчитайте молярную массу эквивалентов ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при определении цинка методом осадительного гексацианоферратометрического титрования, если в результате реакции образуется  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

*Ответ:* 245,5666 г/моль.

11. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл стандартизированного раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,0459 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

*Ответ:* 0,0413 моль/л; 0,002414 г/мл; 0,0483 г.

12. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20 мл оттитровали стандартным 0,05 н. раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии индикатора (железоаммонийных квасцов) до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу серебра(I) в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0536 моль/л; 0,005784 г/мл; 0,1157 г.

13. При стандартизации раствора нитрата серебра по стандартному раствору хлорида натрия на титрование 20 мл раствора нитрата серебра в присутствии индикатора (хромата калия) затрачено 19,85 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,0512 моль/л. Вычислите молярную концентрацию, титр и массу нитрата серебра в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0508 моль/л; 0,008632 г/мл; 0,1726 г.

14. Из исходного анализируемого раствора иодида калия объемом 100 мл отобрали аликвоту 20 мл и оттитровали стандартным 0,0238 н. раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционного индикатора эозината натрия до окрашивания осадка в красный цвет. На титрование израсходовали 19,68 мл раствора нитрата серебра. Определите концентрацию, титр и массу иодида калия в исходном анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0234 моль/л; 0,003888 г/мл; 0,3888 г.

15. Из 100 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль цинка, отобрали аликвоту 25 мл, подкислили ее серной кислотой, прибавили небольшое количество индикатора дифениламина, феррицианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и медленно, при перемешивании, оттитровали катионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$  стандартным раствором ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с молярной концентрацией 0,0518 моль/л до перехода окраски раствора из фиолетовой в салатную. На титрование израсходовано 15,45 мл раствора титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу катионов цинка в исходном анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0480 моль/л; 0,003140 г/мл; 0,3140 г.

16. Для определения бромид-ионов методом обратного аргентометрического титрования приготовили 50 мл раствора бромида калия. К 15 мл данного раствора прибавили 20 мл стандартного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л. Избыток катионов серебра, не вступивших в реакцию с бромид-ионами, оттитровали стандартным раствором тиоцианата аммония с концентрацией 0,0511 моль/л,  $V = 4,5$  мл. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу бромида калия в исходном анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0513 моль/л; 0,006105 г/мл; 0,3053 г.

17. Определите индикаторную ошибку осадительного титрования, если на титрование 20 мл раствора бромида калия израсходовано 20 мл стандартного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л в присутствии индикатора хромата калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

*Ответ:* 0,21 % (такой процент титранта перерасходован в КТТ).

18. Раствор бромида калия объемом 20,00 мл с концентрацией 0,05 моль/л оттитровывали стандартным раствором нитрата серебра той же концентрации. Рассчитайте величину  $pBr$  при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл титранта. Произведение растворимости бромида серебра равно  $5,3 \cdot 10^{-13}$ .

*Ответ:* 3,90; 4,60; 6,14; 7,68; 8,37.

19. Раствор нитрата серебра объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1 моль/л оттитровывали стандартным раствором хлорида натрия той же концентрации. Рассчитайте величину  $pAg$  при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл раствора титранта. Произведение растворимости хлорида серебра равно  $1,78 \cdot 10^{-10}$ .

*Ответ:* 3,60; 4,30; 4,88; 5,45; 6,15.

## Глава 19

# КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод комплексометрического титрования был разработан швейцарским химиком Г. К. Шварценбахом (1904—1978). Им же положено начало применению комплексов как аналитических органических реагентов (1945). В настоящее время комплексометрическое определение катионов кальция, магния, цинка, кадмия и других широко используется в аналитической практике. Наиболее важным свойством комплексов является их способность образовывать внутрикомплексные соли с катионами щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов, которые трудно перевести в комплексы другими реагентами. Особенно ценным является то, что реакции протекают быстро и стехиометрически, образующиеся комплексы обладают высокой устойчивостью, точка эквивалентности легко фиксируется с помощью индикаторов или физико-химическими методами.

### 19.1. Сущность и классификация методов комплексометрического титрования

**Комплексометрия**, или комплексометрическое титрование (иногда говорят комплексиметрия), — титриметрический анализ, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом.

Этот метод чаще всего применяется для определения содержания катионов металлов-комплексобразователей.

Реакции, используемые в комплексометрии, должны отвечать следующим основным требованиям.

**1. Стехиометричность.** В реакции должен образовываться один продукт точно определенного состава (побочных стадий в реакции не допускается).

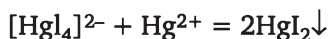
**2. Полнота протекания реакции.** Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, т. е. не менее чем на 99,99 %. Для того чтобы реакция комплексообразования прошла до конца (на ~99,99 %), необходимо, чтобы образующийся комплекс обладал высокой устойчивостью (константа нестойкости должна быть  $< 10^{-8}$ ).

**3. Скорость реакции.** Реакция комплексообразования должна протекать быстро и равновесие должно устанавливаться практически мгновенно.

**4. Обеспечение отчетливой фиксации конечной точки титрования (КТТ).** Окончание титрования фиксируют либо визуально с помощью индикаторов, либо физико-химическими методами.

Методы комплексометрии классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов. Так, например, выделяют следующие методы.

**Меркуриметрия**, или меркуриметрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути(II). Метод используется для определения анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ . Например:  $4\text{I}^- + \text{Hg}^{2+} = [\text{HgI}_4]^{2-}$ . В ТЭ при добавлении избыточной капли титранта  $\text{Hg}^{2+}$  появляется осадок  $\text{HgI}_2$  красного цвета:



**Цианометрия**, или цианометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов (серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля), содержащих в качестве лигандов цианогруппы  $\text{CN}^-$ . Например:  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Прибавление избытка титранта  $\text{AgNO}_3$  после ТЭ приводит к образованию осадка:



КТТ фиксируется по появлению муты осадка.

**Фторометрия**, или фторометрическое титрование, — метод, основанный на реакциях образования фторидных комплексных соединений металлов, например алюминия, циркония(IV), тория(IV) и др.

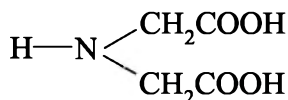
**Комплексонометрия**, или комплексонометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования комплексных соединений катионов металлов с титрантами-комплексонами. Иногда комплексонометрию называют *хелатометрией* (хелатометрическим титрованием), если при титровании образуется растворимый хелат. Однако понятие хелатометрия более широкое, чем понятие комплексонометрия. Так, в хелатометрии используются реакции образования дитизонатов металлов, а дитизон не относится к комплексонам.

Из всех методов комплексонометрического титрования наибольшее распространение получила комплексонометрия, на которой мы остановимся более подробно.

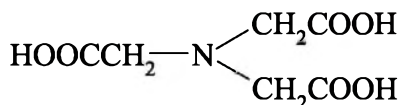
## 19.2. Комплексонометрия

### 19.2.1. Комплексоны — титранты в комплексонометрии

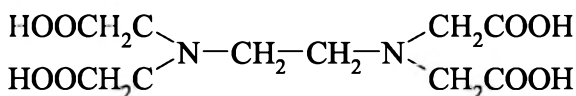
**Комплексоны** — класс органических соединений производных аминополикарбоновых кислот, из которых простейшей можно считать аминодиуксусную кислоту:



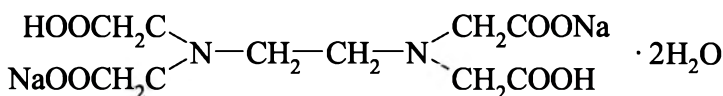
Наиболее распространены следующие комплексоны: нитрилотриуксусная кислота, или комплексон I:



этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК), или комплексон II:



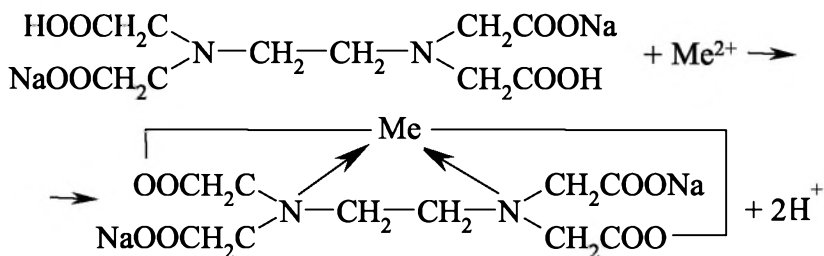
В практике технического и агрохимического анализа широко применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — комплексон III (ЭДТА, трилон Б):



Это соединение (иногда называемое трилоном Б) обозначают сокращенной формулой  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , или ЭДТА. Комплексон III содержит наряду с карбоксильными группами  $-\text{COOH}$  еще и третичные аминогруппы  $-\text{N}$ . Поэтому он считается не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но также и комплексообразующим веществом.

Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде *внутрикомплексные соли*. Последние получают в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействует с другими группами посредством координационной связи.

Образование комплексом III внутрикомплексного соединения с каким-нибудь двухзарядным катионом металла происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия его катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи):



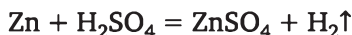
Сплошными линиями здесь показаны обычные связи, а стрелками — координационные.

Комплексон III широко применяется в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами многих металлов, и в частности щелочноземельных ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами. Титрование комплексном III (ЭДТА) используют для количественного определения этих катионов металлов.

При этом применяют стандартные водные растворы комплексона III (ЭДТА), обычно с молярной концентрацией эквивалентов 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка. Раствор титранта готовят по точной навеске. В практике химического анализа первичный стандартный раствор комплексона III часто разбавляют, а затем стандартизируют по стандартному раствору сульфата магния или сульфата цинка.

Комплексон III — дигидрат двуназиевой соли ЭДТУК  $\text{Cl}_0\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (молярная масса 372,24 г/моль) — представляет собой белый кристаллический порошок, растворимость которого в воде составляет 108 г/л при 22 °С. Устойчив на воздухе. Молярная масса эквивалентов его равна 1/2 его молярной массы  $M_{\text{эк}} = 186,12$  г/моль.

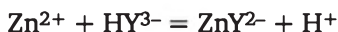
Для приготовления 0,1 н. раствора комплексона III растворяют 18,6120 г этой соли в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 мл и доводят водой объем до метки. Раствор фильтруют и затем стандартизируют. При стандартизации по сульфату цинка растворяют 3,27 г металлического цинка в 40 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты в мерной колбе на 1000 мл. При этом протекает реакция



После растворения цинка раствор в колбе доводят водой до метки.

В колбу для титрования отбирают аликвоту 25 мл полученного раствора сульфата цинка, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 9,5—10,0, добавляют около 0,1 г индикаторной смеси эриохрома черного Т и 70 мл воды. Раствор перемешивают и титруют раствором комплексона III, полученного, как описано выше, до изменения окраски титруемого раствора от винно-красной до ярко-синей.

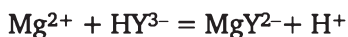
Поскольку при pH 9,5—10,0 комплексон III присутствует в форме  $\text{HY}^{3-}$ , то при титровании протекает реакция:



Аммиачный буфер с pH 9,5—10,0 готовят следующим образом. Растворяют 54 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 200 мл воды, прибавляют 350 мл водного 25 %-ного раствора аммиака и доводят водой объем раствора до 1000 мл. Срок годности такого раствора при хранении в обычных условиях 3 мес.



Растворы сульфата магния готовят вначале с приблизительной концентрацией, например 0,025 н., а затем стандартизируют стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачном буфере до перехода цвета раствора из винно-красного в синий. При титровании образуется комплексопат магния:



Раствор комплексона III может быть стандартизирован по стандарт-титру сульфата магния (фиксаналу).

Комплексопаты металлов, включающие анионы  $\text{Y}^{4-}$ , являются наиболее устойчивыми. Величина константы нестойкости комплексоната зависит от природы катиона металла, его заряда, состава комплекса, температуры. Катионы щелочных металлов образуют малостойкие комплексопаты, поэтому щелочные металлы методом комплексонометрического титрования не определяют. Двух-, трех- и четырехзарядные катионы металлов образуют весьма стабильные комплексопаты, и их можно титровать в кислой среде. Катионы металлов, дающие менее стойкие комплексопаты, определяют комплексонометрически в щелочной среде.

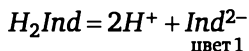
Точку эквивалентности чаще всего устанавливают с помощью индикаторов.

### 19.2.2. Индикаторы комплексонометрического титрования

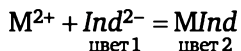
В комплексонометрии используют два типа индикаторов.

**Органические индикаторы.** К первому типу индикаторов относятся бесцветные органические вещества, образующие с катионами определяемых металлов окрашенные комплексы. К числу таких индикаторов относятся салициловая, сульфосалициловая кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты, тиокарбамид и некоторые другие. Индикаторы этого типа применяют в комплексонометрии сравнительно редко.

**Металлохромные индикаторы.** Ко второму типу индикаторов, наиболее часто применяемых в комплексонометрии, относятся металлохромные индикаторы (иногда их называют металлоиндикаторами). Они представляют собой органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов. Другими словами, металлохромные индикаторы — это слабые протолиты, обратимо образующие с катионами определяемых металлов интенсивно окрашенные комплексы, при этом цвет комплексов отличается от цвета свободного индикатора. Принцип действия металлохромных индикаторов заключается в следующем. Индикатор, прибавляемый в исходный анализируемый раствор до начала титрования, образует окрашенный растворимый комплекс с определяемыми катионами. Пусть индикатор — слабая двухосновная кислота, которую сокращенно обозначим  $\text{H}_2\text{Ind}$ . В растворе индикатор диссоциирует с образованием аниона  $\text{Ind}^{2-}$ , обладающего определенным цветом (цвет 1):



Пусть титруемые катионы — это двухзарядные катионы металлов  $M^{2+}$ . Анионы  $Ind^{2-}$  образуют растворимые окрашенные комплексы  $MInd$ , обладающие другим цветом (цвет 2):



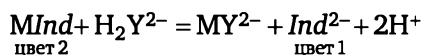
Константа устойчивости комплекса

$$\beta_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M^{2+}][Ind^{2-}]}$$

Исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые катионы, принимает цвет 2.

По ходу титрования комплексом образуются бесцветные, более прочные, растворимые комплексы катионов металла с титрантом (комплексонаты).

Необходимое условие использования металлохромного индикатора заключается в том, чтобы комплекс катионов металла с индикатором  $MInd$  был менее устойчив, чем комплекс катионов металла с комплексоном. Поэтому вблизи ТЭ, когда оттитрованы все катионы  $M^{2+}$ , прибавляемый титрант (комплексон  $H_2Y^{2-}$ ) взаимодействует с комплексом  $MInd$ , разрушая его:



Образующиеся анионы индикатора  $Ind^{2-}$  окрашивают титруемый раствор в цвет 1; на этом титрование заканчивают.

К металлохромным индикаторам предъявляется ряд требований.

1. Металлохромные индикаторы должны образовывать достаточно прочные, окрашенные, растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов, чтобы окраска раствора была устойчивой и отчетливой.

2. Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть менее устойчивыми, чем комплексы тех же катионов с комплексоном. Отношение константы устойчивости комплекса металла с комплексоном к константе устойчивости комплекса металла с индикатором должно лежать в пределах 10—100.

Например, константа устойчивости комплекса цинка(II) с ЭДТА равна  $5,6 \cdot 10^{17}$ ; константа устойчивости комплекса цинка(II) с индикатором хромовым темно-синим равна  $1,1 \cdot 10^{13}$ . Отношение констант:  $(5,6 \cdot 10^{17}) / (1,1 \cdot 10^{13}) = 5,1 \cdot 10^4 = 5100$ , т. е. больше 100. Следовательно, комплекс металла с индикатором разрушится раньше — до точки эквивалентности, и раствор окажется недотитрованным. Если комплекс

определяемого катиона с индикатором оказывается близок по прочности к комплексу металла с комплексоном, то вблизи ТЭ сохранится некоторое количество  $MInd$ . Окраска раствора изменится с опозданием, после прибавления избытка титранта, по сравнению с его стехиометрическим количеством и раствор будет перетитрован.

3. Комплексы металла с индикатором должны обладать интенсивной окраской, которая отчетливо заметна уже при концентрации его  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  моль/л. При этом изменение окраски раствора в ТЭ будет более контрастным.

4. Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быстро разрушаться под действием прибавляемого титранта.

Как и в других методах титриметрии, металлохромные индикаторы можно применять для фиксации КТТ лишь тогда, когда изменение окраски индикатора происходит в пределах скачка на кривой комплексометрического титрования.

**Примеры металлохромных индикаторов.** Известно много десятков металлохромных индикаторов. Из них чаще других применяют следующие: кальконкарбоновую кислоту (кальцес), хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), эриохром черный Т (хромоген черный протравной II), ксиленоловый оранжевый, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый и некоторые другие.

*Кальконкарбоновая кислота (кальцес)* используется при определении кальция и относится к группе азокрасителей. Этот индикатор является слабой четырехосновной кислотой:  $pK_1 = 1 \div 2$ ;  $pK_2 = 3,8$ ;  $pK_3 = 8,8 \div 9,4$ ;  $pK_4 = 13$ — $14$ . В щелочной среде ( $pH > 12$ ) анион индикатора окрашен в голубой цвет, комплексы индикатора с катионами кальция — в красно-сиреневый. В ТЭ при прямом титровании окраска раствора изменяется от красно-сиреневой до голубой.

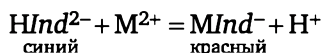
Свободный индикатор представляет собой темно-коричневый порошок с фиолетовым оттенком, малорастворимый в воде; растворяется в этаноле, ацетоне, в растворах щелочей. На практике применяют или индикаторную смесь, или раствор индикатора. Индикаторную смесь готовят, совместно растирая в ступке 0,1 г индикатора и 10 г безводного сульфата натрия. Раствор индикатора готовят, растворяя 0,025 г индикатора в 100 мл 50 %-ного этанола или ацетона. Срок годности раствора — 2 мес.

*Кислотный хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий)* относится к группе азокрасителей и применяется при определении магния, кальция, бария, цинка, свинца. В водных растворах присутствуют анионы индикатора, представляющие собой слабую трехосновную кислоту:  $pK_1 = 7,56$ ;  $pK_2 = 9,30$ ;  $pK_3 = 12,4$ . Анионы в водном растворе окрашены в синий цвет (при  $pH > 9,3$ ). Комплексы магния, кальция, стронция, бария, цинка окрашены в красный или красно-фиолетовый цвет. В ТЭ окраска раствора при прямом титровании изменяется от вишнево-красной до сине-фиолетовой.

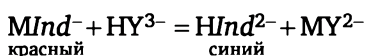
В свободном состоянии индикатор представляет собой темно-коричневый порошок. При титровании применяют или индикаторную смесь, или раствор индикатора. Индикаторную смесь готовят, растирая совместно в ступке 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия. Для приготовления раствора индикатора растворяют 0,5 г индикатора в 10 мл аммиачного буфера (pH 9,5—10,0) и доводят 95%-ным этанолом объем раствора до 100 мл. Срок годности раствора — 1 мес.

*Эриохром черный Т (кислотный хромовый черный специальный, хромоген черный специальный ET-00)* относится к группе азокрасителей. Является слабой трехосновной кислотой:  $pK_1 = 4$ ;  $pK_2 = 6,4$ ;  $pK_3 = 11,5$ . В водных растворах в зависимости от pH могут доминировать разные формы: при  $pH < 6,3$   $H_2Ind^-$  (красная), при  $pH = 6,3 \div 11,6$   $H_2Ind^{2-}$  (синяя), при  $pH > 11,6$   $H_2Ind^{3-}$  (желтая).

Наиболее контрастным и удобным для фиксации КТТ является переход синий  $\rightarrow$  красный, поэтому титрование ведут при  $pH = 10$  в аммиачном буфере (pH 9,5—10,0). В этих условиях индикатор образует с катионом металла  $M^{2+}$  комплекс  $MInd^-$  красного цвета:



Вблизи ТЭ при прибавлении титранта  $HY^{3-}$  происходит разрушение этого комплекса под действием титранта:



При прямом титровании наблюдается изменение окраски титруемого раствора с красной (или красно-фиолетовой) на синюю. Индикатор используют для определения  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  в аммиачном буфере (pH 9,5—10,0).

Свободный индикатор представляет собой темно-коричневый порошок, малорастворимый в воде. При титровании применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора. Индикаторную смесь готовят, совместно растирая 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

Для приготовления раствора индикатора растворяют 0,25 г индикатора и 2,25 г солянокислого гидроксилamina в 50 мл метанола. Срок годности раствора — 15 дней.

*Ксиленоловый оранжевый* относится к группе трифенилметановых красителей. Представляет собой шестиосновную кислоту, показатели констант кислотной диссоциации которой равны:  $pK_1 = -1,2$ ;  $pK_2 = 2,6$ ;  $pK_3 = 3,2$ ;  $pK_4 = 6,4$ ;  $pK_5 = 10,4$ ;  $pK_6 = 12,3$ .

Окраска индикатора при  $2,0 < pH < 6,4$  желтая, при  $pH > 6,4$  — красно-фиолетовая. С катионами металлов образует комплексы красного цвета. При прямом титровании вблизи ТЭ цвет раствора изменяется с красного на желтый.

Индикатор применяют при определении  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  и других катионов металлов.

Свободный индикатор — блестящий красно-коричневый кристаллический порошок. Хорошо растворяется в воде и в кислых растворах; нерастворим в спирте, эфире. При титровании применяют индикаторную смесь или раствор индикатора. Индикаторную смесь готовят растирая совместно в ступке 0,1 г индикатора и 10 г нитрата калия. Раствор индикатора готовят, растворяя 0,25 г индикатора в 100 мл воды. Срок годности раствора индикатора 1 мес.

*Мурексид* — однозамещенная соль пурпурной кислоты.

Пурпурная кислота — пятиосновная. Показатели констант последовательной ступенчатой ее диссоциации равны:  $pK_1 = 1,6$ ;  $pK_2 = 8,7 \div 9,2$ ;  $pK_3 = 10,3—10,9$ ;  $pK_4 = 13,5$ ;  $pK_5 = 14 \div 14,5$ .

Цвет раствора индикатора зависит от кислотности среды: красно-фиолетовый при  $pH < 9$ ; фиолетовый при  $pH 9,2—10,3$ ; синефиолетовый при  $pH > 10,3$ . Комплексы катионов металлов с мурексидом окрашены в различный цвет. Например, комплексы  $Ni^{2+}$  — желтого,  $Cu^{2+}$  — желто-оранжевого,  $Ca^{2+}$  — красного,  $Mn^{2+}$  — оранжевого цвета.

Мурексид применяется при комплексонометрическом определении  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и других катионов металлов.

Свободный индикатор — моногидрат  $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$  — пурпурно-красный или красно-коричневый порошок с зеленоватым металлическим блеском, малорастворим в воде. Применяется в виде индикаторной смеси или раствора. Индикаторную смесь готовят, совместно растирая в ступке 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия. В качестве рабочего раствора используют 1 %-ный водный раствор индикатора или водный раствор, содержащий смесь мурексида и сахарозы в соотношении 1 : 500.

*Пирокатехин фиолетовый* (катехиновый фиолетовый, пирокатехин-сульфоталеин) относится к группе трифенилметановых красителей. Является четырехосновой кислотой, показатели констант диссоциации равны:  $pK_1 = 3,7$ ;  $pK_2 = 7,8$ ;  $pK_3 = 9,8$ ;  $pK_4 = 11,7 \div 12,5$ . Окраска индикатора в растворе зависит от  $pH$ . При  $pH < 2$   $H_4Ind$  — красная, при  $pH 2—6$   $H_3Ind^-$  — желтая, при  $pH 6—9$   $H_2Ind^{2-}$  — фиолетовая, при  $pH 9—11$   $HInd^3$  — красно-фиолетовая, при  $pH > 11$   $Ind^{4-}$  — синяя.

Комплексы катионов металлов с анионами индикатора имеют синюю окраску.

Индикатор применяют при определении  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

Свободный индикатор — красно-коричневый или зеленоватокоричневый порошок, растворим в воде и в 95 %-ном этаноле.

На практике применяют индикаторную смесь или 0,1 %-ный водный раствор индикатора, срок годности которого с момента приготовления 1 мес.

Для приготовления индикаторной смеси совместно растворяют смесь 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

В табл. 19.1 показаны изменения окраски некоторых индикаторов в ТЭ при прямом титровании анализируемого раствора, содержащего соответствующий катион металла, раствором ЭДТА.

Таблица 19.1

**Изменение окраски некоторых металлохромных индикаторов в ТЭ при прямом титровании катионов металлов раствором ЭДТА**

Индикатор	Катион	Среда раствора, ΔpH	Изменение окраски в ТЭ
Калькокарбоновая кислота (кальцес)	Ca <sup>2+</sup>	12—12,5	Красновато-сиреневая → синеголубая
	Mg <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красная → синяя
Хромовый темно-синий	Zn <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красная → сине-фиолетовая
	Ca <sup>2+</sup>	12	Красно-фиолетовая → синяя
	Pb <sup>2+</sup>	9,5—10,0	
Эриохром черный Т (хромоген черный специальный ET-00)	Mg <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красно-фиолетовая → синяя
	Ca <sup>2+</sup>	9,5—10,0	
	Zn <sup>2+</sup>	6,8—10,0	
	Cd <sup>2+</sup>	6,8—11,5	
	Pb <sup>2+</sup>	10,0	Красная → синяя
	PЗЭ*	8—9	
	Mn <sup>2+</sup>	8—10,0	
Ксиленоловый оранжевый	Mg <sup>2+</sup>	9,8—11,2	Красная → серая
	Ca <sup>2+</sup>	10,5	Сине-фиолетовая → серая
	Zn <sup>2+</sup>	5—6	
	Cd <sup>2+</sup>	5—6	
	PЗЭ	4,5—6	Розовая → желтая
	Bi <sup>3+</sup>	1,0—3,0	
	Pb <sup>2+</sup>	5—6	Красно-фиолетовая → желтая
	Fe <sup>2+</sup>	1—3	Сине-фиолетовая → желтая
Мурексид	Cu <sup>2+</sup>	4	Оранжевая → красная
	Mn <sup>2+</sup>	10	
	Ca <sup>2+</sup>	12—13	Красная → сине-фиолетовая
	Zn <sup>2+</sup>	6—6,3	
	Pb <sup>2+</sup>	6—6,5	Желтая → пурпурная
	Ni <sup>2+</sup>	8,0—11,5	



Индикатор	Катион	Среда раствора, ΔpH	Изменение окраски в ТЭ
Пирокатехиновый фиолетовый	Cu <sup>2+</sup>	5—6,3	Желтая → пурпурная
	Mn <sup>2+</sup>	5,5	
	Fe <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup>	2—3 3—6	Синяя → желтая
	Ni <sup>2+</sup>	2—3	
	Mg <sup>2+</sup>	6—7	Синяя → желто-зеленая
	Zn <sup>2+</sup>	9,3	Синяя → пурпурная
	Cd <sup>2+</sup>	9,3—10	
	Bi <sup>3+</sup>	10	
	Fe <sup>3+</sup>	9,3	Синяя → красно-пурпурная
		9,3	
	Pb <sup>2+</sup>	10	Синяя → красновато-пурпурная
		8—9,3	Синяя → красновато-фиолетовая

\* РЗЭ — редкоземельные элементы.

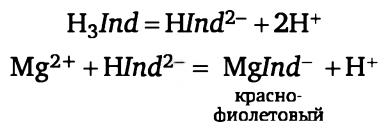
### 19.3. Виды комплексометрического титрования

Как и в других титриметрических методах, в комплексометрии применяют прямое, обратное и заместительное (косвенное) титрование. Наиболее точные результаты получают при прямом титровании.

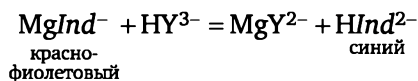
**Прямое титрование.** К заданному объему анализируемого раствора, взятого для титрования, прибавляют буферную смесь для достижения требуемого значения pH раствора, индикатор и титруют стандартным раствором комплексона до изменения окраски титруемого раствора.

Проиллюстрируем сказанное некоторыми примерами.

**1. Стандартизация раствора сульфата магния MgSO<sub>4</sub> раствором ЭДТА.** Титрование проводят в щелочной среде аммиачного буфера при pH 9,5—10. К анализируемому раствору сульфата магния прибавляют аммиачный буфер для поддержания pH 9,5—10, индикатор эриохром черный Т (индикаторную смесь) и медленно титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски титруемого раствора с красно-фиолетовой на синюю. При этом в системе осуществляются следующие процессы. Введение индикатора H<sub>3</sub>Ind в исходный анализируемый раствор приводит к образованию растворимого красно-фиолетового комплекса магния с индикатором MgInd<sup>+</sup> по схеме



При этом исходный анализируемый раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет. При прибавлении титранта образуется растворимый, устойчивый, бесцветный комплекс магния с ЭДТА состава  $\text{MgY}^{2-}$ :

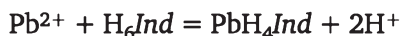


Окраска раствора в ТЭ изменяется с красно-фиолетовой на синеголубую.

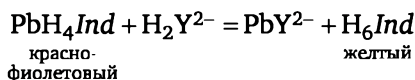
Расчеты концентрации исходного раствора сульфата магния проводят обычным способом на основе закона эквивалентов с использованием основных расчетных формул титриметрии:

$$\begin{aligned} c_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) &= \frac{c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(\text{Mg}^{2+})}; \\ T(\text{Mg}^{2+}) &= \frac{c_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+})}{1000}. \end{aligned}$$

**2. Определение содержания катионов свинца  $\text{Pb}^{2+}$ .** Титрование проводят в слабокислой среде при  $\text{pH} = 5$ . К аликвоте анализируемого раствора, содержащего  $\text{Pb}^{2+}$ , прибавляют небольшое количество уротропина для достижения значения  $\text{pH} 5$  (по универсальной индикаторной бумаге) и несколько капель раствора индикатора ксиленолового оранжевого до получения отчетливой красно-фиолетовой окраски раствора. Затем раствор титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения цвета титруемого раствора с фиолетового на лимонно-желтый. При этом в системе происходят следующие превращения. При введении индикатора  $\text{H}_6\text{Ind}$  в исходный анализируемый раствор ( $\text{pH} = 5$ ) образуется растворимый красно-фиолетовый комплекс свинца(II) с индикатором состава  $\text{PbH}_4\text{Ind}$ :



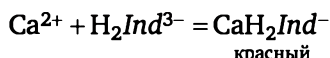
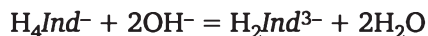
Исходный анализируемый раствор принимает красно-фиолетовую окраску. При титровании вблизи ТЭ комплекс свинца с индикатором разрушается с образованием более прочного комплексоната свинца:



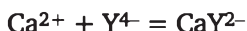
Окраска титруемого раствора изменяется с красно-фиолетовой на желтую. Для расчета концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  в анализируемом растворе используют формулы, приведенные в первом примере для  $\text{Mg}^{2+}$ .

**3. Определение содержания катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$ .** Осуществляется комплексонометрически титрованием анализируемого раствора, содержащего  $\text{Ca}^{2+}$ , стандартным раствором ЭДТА в присутствии различных индикаторов. Приведем основные индикаторы и изменение окраски титруемых растворов в ТЭ: в присутствии кальконкарбоновой кислоты (в щелочной среде  $\text{NaOH}$ ) розовая окраска раствора переходит в синюю; при применении хромового темно-синего (в аммиачном буфере) вишнево-красная окраска раствора переходит в сине-фиолетовую; при использовании индикатора мурексиды (в щелочной среде при  $\text{pH} > 12$ ) красная окраска раствора переходит в фиолетовую.

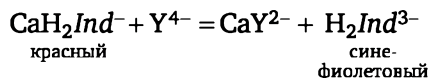
Титрование в присутствии мурексида проводят следующим образом. К анализируемому раствору, содержащему катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , прибавляют 10%-ный раствор  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} > 12$ , небольшое количество индикаторной смеси мурексида до появления розовой окраски раствора и титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения красного цвета титруемого раствора в сине-фиолетовый. При этом в системе протекают следующие процессы. Мурексид  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$  в щелочном анализируемом растворе частично нейтрализуется, образуя с катионами кальция комплекс розово-красного цвета:



При титровании образуется бесцветный, растворимый комплекс кальция с ЭДТА  $\text{CaY}^{2-}$  (в рассматриваемых условиях ЭДТА присутствует в растворе в форме  $\text{Y}^{4-}$ ):

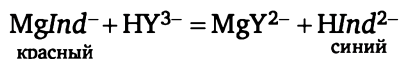


Вблизи ТЭ разрушается красный комплекс  $\text{CaH}_2\text{Ind}^-$  с образованием сине-фиолетовых анионов  $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ :

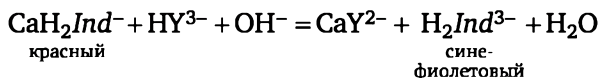


Расчет концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  проводят аналогично расчетам, описан-  
ным выше.

**4. Определение катионов магния и кальция при их совместном присутствии.** Вначале в отдельной пробе анализируемого раствора определяют сумму катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  путем титрования анализируемого раствора в аммиачном буфере ( $pH = 10$ ) стандартным раствором ЭДТА. Титрование проводят в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красной окраски титруемого раствора в синюю вследствие разрушения комплекса магния с индикатором:

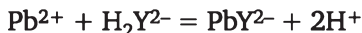


Затем в другой пробе анализируемого раствора определяют кальций, для чего к раствору прибавляют щелочь для осаждения магния в виде гидроксида  $Mg(OH)_2$ . Катионы кальция остаются в растворе. Их определяют титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексида до перехода красной окраски титруемого раствора в сине-фиолетовую вследствие разрушения комплекса кальция с индикатором:

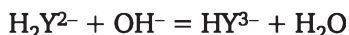


**Обратное титрование.** Этот способ применяют тогда, когда проведение прямого титрования затруднено из-за медленного протекания реакции образования комплексоната или невозможности подбора соответствующего индикатора. Для проведения обратного титрования к анализируемому раствору, содержащему определяемый катион, прибавляют избыточное по сравнению со стехиометрическим количество стандартного раствора ЭДТА. После окончания реакции образования комплексоната определяемого катиона избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии индикатора. Так, при определении свинца методом обратного комплексонометрического титрования к анализируемому раствору, содержащему катионы  $Pb^{2+}$ , прибавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, аммиачный буфер и небольшое количество индикаторной смеси эриохрома черного Т до приобретения раствором отчетливой синей окраски. Затем титруют стандартным раствором сульфата магния до изменения окраски титруемого раствора от синей до красно-фиолетовой. При этом в системе осуществляются следующие процессы.

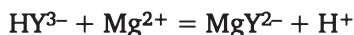
Прибавление ЭДТА в анализируемый раствор приводит к образованию комплексоната свинца  $PbY^{2-}$ :



При добавлении аммиачного буфера (pH 9,5—10) избыточные анионы  $H_2Y^{2-}$  переходят в  $HY^{3-}$ :

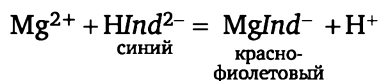


Индикатор в этих условиях находится в форме  $HInd^{2-}$ , придающей раствору синюю окраску. При последующем титровании избыточных анионов  $HY^{3-}$  раствором сульфата магния образуется комплексонат магния  $MgY^{2-}$ :



В ТЭ все анионы  $HY^{3-}$  оказываются оттитрованными, поэтому прибавление первой же избыточной капли титранта раствора  $MgSO_4$  при-

водит к образованию красно-фиолетового комплекса  $MgInd^-$  и окраска титруемого раствора из синей переходит в красно-фиолетовую:



Расчет концентрации свинца(II) проводят по формулам для обратного титрования:

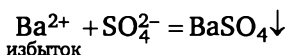
$$c_{\text{ЭК}}(Pb^{2+}) = \frac{c_{\text{ЭК}}(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА) - [c_{\text{ЭК}}(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)]}{V(Pb^{2+})},$$

$$T(Pb^{2+}) = c_{\text{ЭК}}(Pb^{2+}) \cdot M_{\text{ЭК}}(Pb^{2+}) / 1000.$$

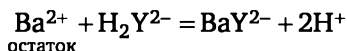
Комбинируя осаждение с обратным титрованием, можно комплексометрически определять не только катионы металлов, но и сульфид-, сульфат-, оксалат-анионы.

Принцип определения состоит в следующем. К анализируемому раствору, содержащему определяемые анионы, прибавляют в избытке раствор, содержащий точно известное количество катионов металла, переводящего определяемые анионы в осадок. Этот осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют содержание избыточных (не вступивших в реакцию с анионами) прибавленных катионов титрованием стандартным раствором ЭДТА.

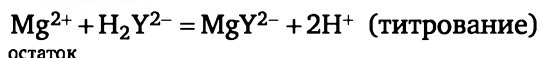
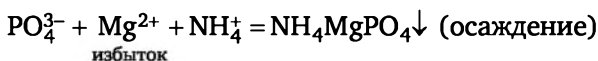
Так, при определении сульфат-ионов их вначале осаждают в виде сульфата бария, прибавляя избыток растворимой соли бария, например  $BaCl_2$ , к анализируемому раствору:



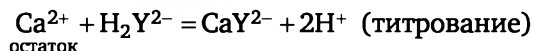
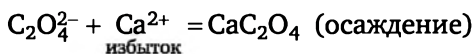
Осадок  $BaSO_4$  отфильтровывают, а в растворе определяют остаточное содержание катионов  $Ba^{2+}$  титрованием стандартным раствором ЭДТА:



Аналогично определяют ортофосфат-ионы по схеме



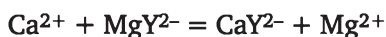
Оксалат-ионы можно определять по схеме



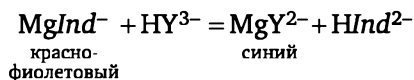
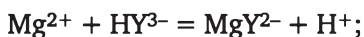
**Заместительное титрование.** В случае определения катионов металлов этот способ иногда называют *вытеснительным титрованием*.

К раствору, содержащему определяемые катионы металла, способные образовывать прочные комплексоны, прибавляют избыток раствора, содержащего менее прочный комплексонат другого металла, например магния или цинка. Менее прочный комплексонат разрушается с выделением катионов (магния или цинка), которые затем оттитровывают стандартным раствором ЭДТА. Рассмотрим, например, определение катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе.

К анализируемому раствору, содержащему определяемые катионы кальция, прибавляют избыток (по сравнению со стехиометрическим количеством) раствора, содержащего комплекс магния с ЭДТА. При этом протекает реакция



Образующиеся катионы магния в количестве, эквивалентном количеству катионов кальция, находившихся в анализируемом растворе, оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода окраски титруемого раствора из красно-фиолетовой в синюю при pH 10:



Расчет концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в исходном анализируемом растворе проводят по обычному способу для заместительного титрования, как и для прямого титрования, так как

$$n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{эк}}(\text{ЭДТА});$$

$$c_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) / V(\text{Ca}^{2+}).$$

Аналогично можно определять катионы бария  $\text{Ba}^{2+}$  при прибавлении избытка раствора комплексоната цинка  $\text{ZnY}^{2-}$  с последующим титрованием выделившихся катионов цинка стандартным раствором ЭДТА в аммиачном буфере.

Комбинированными способами заместительного и обратного титрования можно определять также сульфат-, фосфат- и хромат-анионы.

При определении сульфат-ионов их вначале осаждают хлоридом бария из анализируемого раствора в виде сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ . Остаток сульфата бария количественно отделяют от маточника и растворяют в избытке стандартного раствора ЭДТА в аммиачном буфере. Остаточное количество непрореагировавшего стандартного раствора ЭДТА оттитровывают стандартным раствором сульфата магния (или



сульфата цинка) в присутствии индикатора кислотного хромового темно-синего.

Для определения хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  их вначале осаждают в виде хромата свинца  $\text{PbCrO}_4$ , прибавляя к горячему анализируемому раствору, содержащему хромат-ионы, горячий раствор нитрата свинца. Остаток количественно отделяют от маточника и растворяют в стандартном растворе ЭДТА в аммиачном буфере. Прибавляют индикатор кислотный хромовый темно-синий и медленно оттитровывают остаток непрореагировавшего ЭДТА стандартным раствором сульфата цинка до изменения окраски титруемого раствора с изумрудно-зеленой на коричнево-красную.

Аналогично можно определять ортофосфат-ионы, осаждая их в форме магнийаммонийфосфата  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующим растворением осадка и комплексонометрическим определением катионов магния.

## 19.4. Кривые комплексонометрического титрования

**Кривая комплексонометрического титрования** — графическая зависимость концентрации определяемых катионов металла в растворе от объема прибавляемого титранта  $V_T$  или степени оттитрованности. Вместо концентрации чаще используют показатель равновесной концентрации катионов металла (Me) в растворе:  $p\text{Me} = -\lg[\text{Me}^{n+}]$ . Кривые титрования строятся в координатах:  $p\text{Me} — V_T$ , или  $p\text{Me} — f$ .

Рассмотрим построение кривой титрования 0,1 н. раствора хлорида кальция стандартным 0,1 н. раствором ЭДТА.

**Расчет  $p\text{Ca}$  до точки эквивалентности.** 1. В исходном анализируемом растворе до начала титрования равновесная концентрация ионов кальция равна  $[\text{Ca}^{2+}] = \alpha c_0$ , где  $c_0$  — исходная равновесная молярная концентрация раствора, моль/л;  $\alpha$  — степень диссоциации. Принимаем значение  $\alpha = 1$ .

Показатель равновесной концентрации катионов кальция равен

$$p\text{Ca}_1 = -\lg 0,1 = 1.$$

В процессе титрования концентрация ионов кальция рассчитывается по формуле

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_0(1 - f) \text{ или } p\text{Ca} = -\lg[c_0(1 - f)].$$

2. Добавим к 10 мл исследуемого раствора хлорида кальция ( $V_x = 10$  мл) 5 мл 0,1 н. раствора титранта ЭДТА ( $V_T = 5$  мл):

$$f = V_T / V_x = 5 : 10 = 0,5;$$

$$p\text{Ca}_2 = -\lg [0,1(1 - 0,5)] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,3.$$

3. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 9 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:

$$f_2 = 9 : 10 = 0,9; \text{pCa}_3 = -\lg [0,1(1 - 0,9)] = -\lg 0,01 = 2.$$

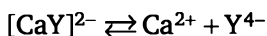
4. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 9,9 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:

$$f_3 = 9,9 : 10 = 0,99; \text{pCa}_4 = -\lg [0,1(1 - 0,99)] = -\lg 0,001 = 3.$$

5. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 9,99 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:

$$f_4 = 9,99 : 10 = 0,999; \text{pCa}_5 = -\lg [0,1(1 - 0,999)] = -\lg 10^{-4} = 4.$$

6. В точке эквивалентности все катионы  $\text{Ca}^{2+}$  оттитрованы с образованием комплекса  $[\text{CaY}]^{2-}$ . Комплекс диссоциирует по схеме



Равновесные концентрации катионов кальция и анионов ЭДТА ( $\text{Y}^{4-}$ ) одинаковы и рассчитываются исходя из величины константы нестойкости комплекса:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[[\text{CaY}]^{2-}]} = 3,9 \cdot 10^{-11};$$

$$[[\text{CaY}]^{2-}] = 1 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{\text{н}}} = \sqrt{3,9 \cdot 10^{-11}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pCa}_6 = \lg 1,6 \cdot 10^{-6} = 5,8; \quad f_5 = f_{\text{тЭ}} = \frac{10}{10} = 1.$$

После точки эквивалентности концентрацию ионов кальция рассчитывают из выражения константы нестойкости комплексоната:

$$\text{pCa} + \text{pY} = \text{p}K_{\text{н}}, \quad (19.1)$$

где  $\text{pY}$  — показатель концентрации анионов ЭДТА,  $\text{pY} = -\lg[\text{Y}^{4-}]$ ;  $\text{p}K_{\text{н}}$  — показатель константы нестойкости,  $\text{p}K_{\text{н}} = -\lg K_{\text{н}} = -\lg 3,9 \cdot 10^{-11} = 10,41$ .

Из выражения (19.1) следует:

$$\text{pCa} = 10,41 - \text{pY}.$$

Вычислим показатель концентрации ионов кальция после точки эквивалентности.

7. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 10,01 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:  $f_6 = 10,01 : 10 = 1,001$ ;

$$[Y^{4-}] = c_0(f - 1) = 0,1(1,001 - 1) = 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$pY = -\lg 10^{-4} = 4; pCa_7 = 10,41 - 4 = 6,41.$$

8. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 10,1 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:

$$f_7 = 10,1 : 10 = 1,01; [Y^{4-}] = c_0(f - 1) = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-1} \text{ моль/л;}$$

$$pY = -\lg 10^{-3} = 3; pCa_8 = 10,41 - 3 = 7,41.$$

9. Добавим к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 11 мл 0,1 н. раствора ЭДТА:

$$f_8 = 11 : 10 = 1,1; [Y^{4-}] = 0,1(1,1 - 1) = 0,01 \text{ моль/л; } pY = -\lg 0,01 = 2;$$

$$pCa_9 = 10,41 - 2 = 8,41.$$

10. Добавим 15 мл 0,1 н. раствора ЭДТА к 10 мл 0,1 н. раствора  $CaCl_2$ :

$$f_9 = 15 : 10 = 1,5; [Y^{4-}] = c_0(1,5 - 0,5) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$pY = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,3; pCa_{10} = 10,41 - 1,3 = 9,11.$$

Рассчитанные значения  $pCa$  представлены в табл. 19.2.

Таблица 19.2

**Значение  $pCa$  в различных точках титрования 10 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция 0,1 н. раствором ЭДТА**

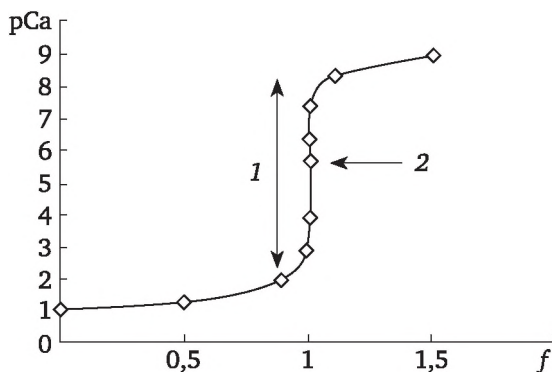
Точка титрования	Добавлено ЭДТА, мл	$f = \frac{V_T}{V_x}$	Формула для расчета $pCa$	$pCa$	$pY$
0	0	—	$pCa = -\lg 0,1$	1	—
1	5	0,5	$pCa = -\lg 0,1(1 - f)$	1,3	—
2	9	0,9	$pCa = -\lg 0,1(1 - f)$	2	—
3	9,9	0,99	$pCa = -\lg 0,1(1 - f)$	3	—
4	9,99	0,999	$pCa = -\lg 0,1(1 - f)$	4	—
5(ТЭ)	10	1	$[Ca^{2+}] = \sqrt{K_H} = 1,6 \cdot 10^{-6};$ $pCa = -\lg 1,6 \cdot 10^{-6}$	5,8	5,8
6	10,01	1,001	$pCa = pK - pY$ $pCa = 10,41 - pY$	6,41	4
7	10,1	1,01	$pCa = 10,41 - pY$	7,41	3
8	11,0	1,10	$pCa = 10,41 - pY$	8,41	2
9	15,0	1,50	$pCa = 10,41 - pY$	9,11	1,3

На рис. 19.1 показана кривая титрования 0,1 н. раствора хлорида кальция 0,1 н раствором ЭДТА.

Кривые комплексометрического титрования позволяют выбрать соответствующий металлохромный индикатор, интервал изменения

окраски которого должен укладываться в интервалах скачка  $\Delta pMe$  на кривой титрования. Если титрование раствора соли кальция проводится при pH 9,25 (аммиачный буфер), то лучше всего использовать эриохром черный Т, так как показатель титрования этого индикатора в данных условиях равен 5,4, входит в скачок титрования и практически совпадает с точкой эквивалентности. Рассчитываемые кривые комплексонометрического титрования несколько отличаются от реальных кривых титрования в силу упрощений, принимаемых при расчетах. Однако эти различия не принципиальны; рассчитанные кривые правильно отражают характер реальных кривых.

**Влияние различных факторов на скачок титрования.** Чем больше скачок  $\Delta pMe$  на кривой комплексонометрического титрования, тем увереннее можно фиксировать КТТ визуальным индикаторным методом. Протяженность скачка титрования зависит от ряда факторов: устойчивости комплексоновата, концентрации титруемых катионов металла, значения pH раствора. Чем выше константа устойчивости комплексоновата  $K_y$  ( $\beta$ ), тем больше величина скачка титрования. Для малостойких комплексоноватов металлов ( $\lg \beta < 7$ ) скачок на кривой титрования при приемлемых концентрациях реагентов вообще практически отсутствует и при этом невозможно подобрать соответствующий индикатор. Поэтому катионы щелочных металлов, для которых  $\lg \beta \approx 0,15 \div 2,85$ , не определяют методом комплексонометрического титрования.



**Рис. 19.1. Кривая комплексонометрического титрования 10 мл 0,1 н. раствора  $CaCl_2$  0,1 н. раствором ЭДТА (комплексона III):**  
1 — скачок титрования; 2 — точка эквивалентности

Концентрации реагентов (титруемых катионов металла и титранта) также существенно влияют на величину скачка титрования. Чем больше концентрация реагентов, тем протяженнее скачок на кривой титрования. При концентрации катионов металла  $c_{э\kappa}(Me^{2+}) \leq 10^{-5}$  моль/л скачок на кривой титрования практически отсутствует и титрование становится нецелесообразным.

Существенно влияет на величину скачка титрования и кислотность титруемого 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  $\text{pH} = 2$  можно комплексонометрически определять железо(III) и цирконий(IV); двухзарядные катионы при этом не титруются.

## 19.5. Лабораторные работы

### Работа 19.5.1. Определение общей жесткости воды методом комплексонометрического титрования

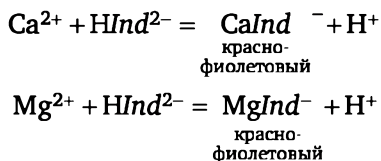
Комплексонометрическое титрование является стандартным методом определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния  $c_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  и выражают в миллимолях на кубический дециметр ( $\text{ммоль/дм}^3$ ).

В соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК по химии объем выражается в кубических дециметрах. В аналитической практике в качестве единицы измерения объема шире используется литр. С 1 января 2005 г. в России введена новая единица жесткости — градус жесткости ( $^{\circ}\text{Ж}$ ). Принятый в России градус жесткости равен  $20,04 \text{ мг Ca}^{2+}$  или  $12,15 \text{ мг Mg}^{2+}$  в  $1 \text{ дм}^3$ . Один градус жесткости ( $^{\circ}\text{Ж}$ ) равен  $1 \text{ ммоль эквивалентов ионов Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в литре ( $\text{дм}^3$ ) воды:

$$1^{\circ}\text{Ж} = 1 \text{ ммоль экв} (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}).$$

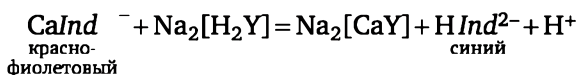
В зависимости от величины жесткости различают следующие типы вод: мягкая — с жесткостью  $\leq 3,5^{\circ}\text{Ж}$ ; средней жесткости — от  $3,5$  до  $7,0^{\circ}\text{Ж}$ ; жесткая — от  $7$  до  $10,0^{\circ}\text{Ж}$  и очень жесткая — жесткостью  $> 10,0^{\circ}\text{Ж}$ . Предельное значение жесткости для питьевой воды —  $7,0^{\circ}\text{Ж}$ .

**Сущность методики.** Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до  $\text{pH} \approx 10$ . Индикатором служит обычно хромоген черный специальный ET-00, образующий с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  растворимые комплексы красно-фиолетового цвета:



Константы устойчивости этих комплексов равны соответственно  $2,6 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^7$ . Величина констант устойчивости комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с комплексомон III на порядок больше ( $3,7 \cdot 10^7$  и  $5 \cdot 10^8$ ). Поэтому

при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексом III (при  $pH \approx 10$ ):



В точке эквивалентности красно-фиолетовая окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

**Приготовление аммонийной буферной смеси.** Аммонийную буферную смесь готовят в мерной колбе вместимостью 1000 мл, смешивая 100 мл 20%-ного раствора хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  со 100 мл 20 %-ного раствора аммиака  $\text{NH}_3$ , доводя водой объем смеси до метки.

**Приготовление раствора комплексона III.** Обычно природную воду титруют 0,05 н. раствором комплексона III. Раствор комплексона III  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  готовят, используя точную навеску этого химически чистого препарата. Навеска рассчитывается исходя из того, что молярная масса эквивалентов комплексона III в данной реакции равна половине его молярной массы ( $z_{\text{эк}} = 2$ ). Иногда концентрацию раствора комплексона устанавливают по 0,05 н. раствору сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , приготовленному из фиксанала.

**Ход определения.** В колбу для титрования переносят пипеткой 100,0 мл исследуемой воды, приливают 5 мл аммонийной буферной смеси и прибавляют по каплям раствор индикатора (хромогена черного) до появления хорошо заметной, но не очень темной красно-фиолетовой окраски.

Титруют воду 0,05 н. раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона прибавляют по одной капле, добиваясь, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Повторяют титрование 2—3 раза и из полученных отсчетов находят среднее.

Общую жесткость воды  $J_{\text{общ}}$  (сумма концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на 1 л) вычисляют по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{c_{\text{эк}} \cdot V_{\text{T}}}{V_{\text{в}}} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

где  $c_{\text{эк}}$  — молярная концентрация эквивалентов раствора комплексона III, моль/л;  $V_{\text{T}}$  — объем рабочего раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл;  $V_{\text{в}}$  — объем воды, взятый для определения, мл.

Например, на титрование 100,0 мл природной воды пошло в среднем 17,60 мл 0,05022 н. раствора комплексона. Тогда

$$J_{\text{общ}} = \frac{0,05022 \cdot 17,60}{100} \cdot 1000 = 8,84 \text{ ммоль/л},$$

или в градусах жесткости

$$J_{\text{общ}} = 8,84 \text{ }^\circ\text{Ж}.$$



### Работа 19.5.2. Определение кальция и магния в водной вытяжке из почвы

Большое значение имеет комплексонометрическое титрование при определении содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в водной вытяжке из почвы, позволяющее судить о содержании в ней водорастворимых соединений кальция и магния. Сначала, титруя водную вытяжку раствором комплексона III в присутствии хромогена черного, определяют суммарное содержание в ней ионов кальция и магния. Затем находят отдельно содержание кальция, титруя вытяжку комплексом III в присутствии индикатора мурексида. По разности между результатами этих определений вычисляют содержание магния.

**Приготовление водной вытяжки из почвы.** Из почвы, измельченной и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, берут навеску в 50 г (на теххимических весах), переносят ее в коническую колбу вместимостью 750 мл и прибавляют 500 мл прокипяченной (для удаления  $\text{CO}_2$ ) дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 мин. Водную вытяжку фильтруют через большой (диаметром 15 см) складчатый фильтр, вставленный в воронку; если фильтрат окажется мутным, то вторично пропускают его через тот же фильтр и хорошо перемешивают фильтрат. Из полученной исходной вытяжки (фильтрат) берут необходимые объемы для титрования.

**Ход определения.** 1. *Определение суммарного содержания ионов кальция и магния.* 50 мл исходной вытяжки переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси, вносят на кончике шпателя 20—30 мг индикатора хромогена черного специального и титруют 0,05 н. раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски жидкости в синюю (как и при определении общей жесткости воды). Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят среднее.

Суммарное число миллимолей эквивалентов кальция и магния в 1 л водной вытяжки равно

$$n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c_{\text{эк}} \cdot V_{\text{T}}}{V_{\text{вв}}} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

где  $c_{\text{эк}}$  — молярная концентрация эквивалентов раствора комплексона III, ммоль/л;  $V_{\text{T}}$  — объем раствора комплексона, затраченный на титрование, мл;  $V_{\text{вв}}$  — объем водной вытяжки, взятый для титрования, мл.

2. *Определение содержания кальция.* 50 мл исходной вытяжки переносят пипеткой в колбу для титрования, приливают 2,5 мл 2 н. раствора NaOH (или KOH), вносят на конце шпателя 30—40 мг смеси индикатора мурексида с хлоридом натрия. Затем медленно титруют жидкость 0,05 н. раствором комплексона III до перехода красной окраски в сине-фиолетовую, не исчезающую в течение 3 мин. Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят среднее.

Число ммоль эквивалентов кальция в 1 л почвенной водной вытяжки вычисляют по приведенной выше формуле.

3. Расчет содержания магния по разности:

$$n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}).$$

При необходимости содержание кальция и магния выражают в миллиграммах на 100 г почвы.

4. Расчет содержания кальция в миллиграммах на 100 г почвы:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot 100}{m_{\text{п}}},$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = 20,04$  — масса 1 ммоль эквивалентов кальция, мг;  $m_{\text{п}}$  — навеска почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г.

Например:  $n_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = 4,5$  ммоль/л;  $m_{\text{п}} = 50$  г.

$$m(\text{Ca}^{2+}) = (4,5 \cdot 20,04 \cdot 100) : 50 = 180,36 \text{ (мг/100 г)}.$$

5. Расчет содержания магния в миллиграммах на 100 г почвы:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot 100}{m_{\text{п}}},$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = 12,15$  — масса 1 ммоль эквивалентов магния, мг.

Например:  $n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = 1,75$  ммоль/л;  $m_{\text{п}} = 50$  г.

$$m(\text{Mg}^{2+}) = (1,75 \cdot 12,15 \cdot 100) : 50 = 42,52 \text{ (мг/100 г)}.$$

### Работа 19.5.3. Определение примесей магния в калийных удобрениях

Комплексонометрическим титрованием определяют содержание примесей магния в калийных удобрениях, например в сульфате калия или в калийной соли.

Технический сульфат калия — это продукт переработки каинито-сильвинитовой руды. По техническим условиям он должен содержать не более 1 % оксида магния.

Калийная соль представляет собой смесь хлорида калия, природного сильвинита (KCl) и каинита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). В ней в пересчете на  $\text{MgO}$  содержится от 1,0 до 1,5 % массовых долей магния.

Калийные удобрения практически не содержат кальция, поэтому определение магния в них возможно прямым титрованием водных растворов комплексоном III в присутствии хромогена черного специального. Вместо калийных удобрений для анализа могут быть использованы для исследования образцы искусственных смесей хлоридов (или сульфатов) калия и магния с различной массовой долей последнего.

**Ход определения.** Из образца калийного удобрения берут на техникохимических весах навеску в 2,50 г, переносят в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют 50—75 мл воды, хорошо перемешивают, осто-

рожно нагревают на электроплитке и кипятят до полного растворения. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Если раствор окажется мутным, то фильтруют 100 мл раствора и используют фильтрат для определения магния. В колбу для титрования переносят 25 мл фильтрата, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буфера и индикатор хромоген черный до красно-фиолетовой окраски. Затем титруют жидкость в колбе 0,05 н. раствором комплексона III (ЭДТА) до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. Титрование повторяют 2—3 раза; из сходящихся результатов титрования находят среднее.

Концентрацию ионов магния в 1 л исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V_{\text{р}}},$$

где  $c_{\text{эк}}(\text{T})$  — молярная концентрация эквивалентов комплексона III, моль/л;  $V(\text{T})$  — объем комплексона III, израсходованный на титрование, мл;  $V_{\text{р}}$  — объем титруемого раствора, мл (в данном случае  $V_{\text{р}} = 25$  мл).

Содержание магния в удобрениях принято пересчитывать на оксид магния:

$$m(\text{MgO}) = c_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{MgO}) \cdot V_{\text{в}},$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{MgO})$  — молярная масса эквивалентов оксида магния:  $M_{\text{эк}}(\text{MgO}) = M(\text{MgO}) : 2 = 40,32 : 2 = 20,16$  (г/моль);  $V_{\text{в}}$  — общий объем вытяжки, л (в данном случае  $V_{\text{в}} = 0,25$  л).

Содержание оксида магния в удобрениях выражают в массовых долях (%):

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{m(\text{MgO})}{m_{\text{уд}}} \cdot 100,$$

где  $m_{\text{уд}}$  — масса удобрения, взятого для анализа.

## 19.6. Применение комплексонометрии в анализе почв, воды, удобрений

Комплексонометрическое титрование применяется главным образом для определения катионов многих металлов, образующих устойчивые комплексоны. В частности, прямым комплексонометрическим титрованием определяют содержание в воде и водных вытяжках из почв и удобрений магния, кальция, цинка, свинца, висмута, а методом обратного титрования — алюминия. Магний рекомендуется опре-

делять при pH 9,5—10,0 в присутствии индикаторной смеси эриохрома черного Т; кальций — при pH 12,0—12,5 в присутствии кальконкарбонной кислоты (кальцеса), или при pH 9,5—10,0 в присутствии хромового темно-синего; цинк и свинец — при pH 5—6 в присутствии индикаторной смеси ксиленолового оранжевого; висмут — при pH 1,0—2,0. Алюминий рекомендуется определять обратным титрованием избытка комплексона стандартным раствором нитрата свинца в присутствии индикаторной смеси ксиленолового оранжевого.

**Комплексонометрический контроль жесткости воды.** Общую жесткость воды, т. е. суммарное содержание в ней катионов магния и кальция (ммоль/л), определяют прямым титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного).

Комплексометрия применяется для определения редкоземельных элементов в различных объектах: сплавах металлов, руд и минералов, комплексных соединениях металлов и т. д. Метод позволяет разделять катионы металлов при их совместном присутствии при изменении кислотности раствора, применении маскирующих реагентов и различных индикаторов (см. выше, определение магния и кальция при их совместном присутствии). Как уже отмечалось, комплексонометрически можно определять не только катионы металлов, но и фосфат-, сульфат-, оксалат-, хром-анионы и др., используя замесительное и обратное титрование в сочетании с методом осаждения.

## 19.7. Примеры расчетов

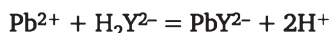
### Пример 1

Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора, содержащего в 1 л 8,4053 г безводного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), используемого при определении свинца(II).

*Решение.* Рассчитаем молярную концентрацию раствора ЭДТА:

$$c(\text{ЭДТА}) = m(\text{ЭДТА}) / M(\text{ЭДТА}) \cdot V = (8,4053 : 336,21) \cdot 1 = 0,0250 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем молярную концентрацию эквивалентов ЭДТА. В основе комплексонометрического титрования свинца(II) лежит реакция



где  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  — анион ЭДТА.

Из уравнения реакции следует, что эквивалентное число  $z_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = 2$ . Следовательно, молярная концентрация эквивалентов раствора ЭДТА в 2 раза больше его молярной концентрации:

$$c_{\text{эк}}(\text{ЭДТА}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot 2 = 0,025 \cdot 2 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем титр раствора ЭДТА:

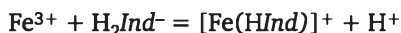
$$T(\text{ЭДТА}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА}) / 1000 = (0,025 \cdot 336,21) : 1000 = 0,008405 \text{ г/мл.}$$

## Пример 2

При определении железа(III) методом прямого комплексометрического титрования приготовили 100 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль железа(III). Для анализа отобрали 20 мл приготовленного раствора, прибавили 4 мл 2 н. раствора HCl и 20 мл воды. Раствор нагрели до 70—80 °С, прибавили несколько капель индикатора (25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты) и оттитровали стандартным 0,025 н. раствором ЭДТА до изменения красно-фиолетового цвета титруемого раствора на желтый. На титрование израсходовано 18,50 мл раствора ЭДТА.

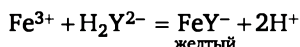
Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу железа(III) в исходном анализируемом растворе.

**Решение.** До прибавления титранта железо(III) образует с анионами индикатора (сульфосалициловой кислотой) комплекс красно-фиолетового цвета  $\text{Fe}(\text{HInd})^+$ , что упрощенно можно представить схемой



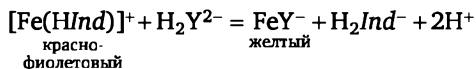
где  $\text{H}_3\text{Ind}$  — сокращенное обозначение молекулы трехосновной сульфосалициловой кислоты ( $\text{HInd}^-$  — бесцветный).

При прибавлении титранта образуется более устойчивый комплексонат железа(III) желтого цвета:



где  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  — обычное сокращенное обозначение аниона ЭДТА.

После достижения ТЭ комплексом  $[\text{Fe}(\text{HInd})]^+$  полностью разрушается:



Окраска раствора изменяется от красно-фиолетовой до желтой.

1. Исходя из закона эквивалентов, рассчитаем молярную концентрацию железа(III) в анализируемом растворе:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) / V(\text{Fe}^{3+}) = (0,025 \cdot 18,5) : 20 = 0,0231 \text{ моль/л.}$$

2. Вычислим титр  $T(\text{Fe}^{3+})$  в анализируемом растворе:

$$T(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot M(\text{Fe}^{3+}) / 1000 = (0,0231 \cdot 55,847) : 1000 = 0,00129 \text{ г/мл.}$$

3. Рассчитаем массу  $m(\text{Fe}^{3+})$  железа(III) в исходном анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = T(\text{Fe}^{3+}) \cdot 100 = 0,00129 \cdot 100 = 0,129 \text{ г.}$$

## Контрольные вопросы и задания

1. В чем сущность комплексометрического титрования?
2. Перечислите методы комплексометрического титрования и дайте их краткую характеристику.
3. Охарактеризуйте комплексоны. Какие титранты используют в комплексометрии?

4. Укажите особенности действия металлохромных индикаторов и дайте их краткую характеристику.

5. В чем заключается принцип построения кривой комплексонометрического титрования?

6. При комплексонометрическом определении цинка оттитровали 20 мл анализируемого раствора, содержащего соль цинка в аммиачном буфере, стандартным 0,0250 М раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. На титрование израсходовали 15 мл титранта. Определите молярную концентрацию, титр и массу  $Zn^{2+}$  в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,01875 моль/л; 0,001226 г/мл; 0,0245 г.

7. При определении свинца  $Pb^{2+}$  на прямое комплексонометрическое титрование 25 мл анализируемого раствора, содержащего соль свинца(II), в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого израсходовано 20 мл стандартного раствора ЭДТА с титром по свинцу(II) 0,00518 г/мл. Определите молярную концентрацию, титр и массу  $Pb^{2+}$  в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0200 моль/л; 0,00414 г/мл; 0,1036 г.

8. На прямое комплексонометрическое титрование 50 мл анализируемого раствора соли кальция в присутствии индикатора хромового темно-синего затрачено 22,45 мл стандартного раствора ЭДТА с титром по катиону кальция  $T(ЭДТА/Ca^{2+}) = 0,002004$  г/мл. Определите молярную концентрацию, титр и массу катионов кальция в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0225 моль/л; 0,0009 г/мл; 0,0450 г.

9. При комплексонометрическом анализе раствора хлорида кальция (исходный) к 10 мл этого раствора прибавили 90 мл воды и получили 100 мл общего анализируемого раствора. На прямое титрование 10 мл общего анализируемого раствора в среде аммиачного буфера израсходовали 8,67 мл стандартного 0,05 М раствора ЭДТА. Определите массу кальция в общем анализируемом растворе и массу  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  в 1 мл исходного раствора хлорида кальция.

*Ответ:* 0,1737 г; 0,0950 г/мл.

10. Из 100 мл анализируемого раствора соли свинца(II) отобрали 10 мл для комплексонометрического определения свинца(II) методом обратного титрования и добавили к ним 20 мл 0,0250 моль/л стандартного раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА, не вступивший в реакцию с катионами свинца(II), оттитровали в среде аммиачного буфера (pH 9,5—10) 12 мл 0,0259 н. стандартного раствора сульфата магния. Рассчитайте концентрацию, титр и массу свинца(II) в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0189 моль/л; 0,003916 г/мл; 0,3916 г.



## Глава 20

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСМЕТРИЯ)

Окислительно-восстановительное (ОВ) титрование вошло в практику аналитической химии в 1850-е гг. В 1852 г. Карл Мора предложил двойной сульфат аммония и железа(II)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора) как исходное вещество для приготовления стандартных растворов окислителей. В агрохимическом анализе соль Мора используется при определении гумуса в почве.

Высокая точность анализа методом ОВ-титрования достигается при выполнении ряда условий:

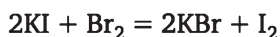
— ОВ-реакции должны протекать до конца, быстро, без побочных процессов;

— конечная точка титрования должна определяться однозначно.

Эти условия зависят от окислительно-восстановительных потенциалов всех участников процесса: титранта, индикатора, анализируемого раствора.

### 20.1. Сущность метода

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВ-реакции). При титровании одни вещества (окислители) принимают электроны и переходят в восстановительную форму (восстанавливаются), а другие (восстановители) теряют электроны и переходят в окисленную форму (окисляются). Рассмотрим пример ОВ-реакции:



восстановитель  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2^0$  — процесс окисления;

окислитель  $\text{Br}_2^0 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$  — процесс восстановления;

$\text{I}^-$  — восстановитель ( $\text{Red}_1$ ), восстановленная форма иода;

$\text{I}_2$  — окисленная форма иода ( $\text{Ox}_1$ );

$\text{Br}_2$  — окислитель ( $\text{Ox}_2$ ), окисленная форма брома;

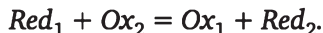
$\text{Br}^-$  — восстановленная форма брома ( $\text{Red}_2$ ).

Таким образом, восстановленная форма одного вещества, отдавая электроны, переходит в окисленную форму того же вещества. Обе эти формы образуют редокс-пару:  $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$ .

$\text{I}_2 | 2\text{I}^-$  — редокс-пара иода ( $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$ );

$\text{Br}_2 | 2\text{Br}^-$  — редокс-пара брома ( $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$ ).

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют две редокс-пары, но может быть и больше двух. В общем виде химическую реакцию в окислительно-восстановительном титровании можно представить:



Реакции, применяемые в методах ОБ-титрования, должны отвечать ряду требований: протекать до конца; проходить достаточно быстро, чтобы равновесие устанавливалось практически мгновенно; не должно быть побочных процессов; конечная точка титрования (точка эквивалентности) должна определяться однозначно и точно. Все эти условия проведения ОБ-титрования зависят от окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП), характеризующих окислительно-восстановительные свойства редокс-пар. Чем выше ОВП редокс-пары  $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$ , окисленная форма которой играет роль окислителя, тем большее число восстановителей ( $\text{Red}_1$ ) можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя  $\text{Ox}_2$ . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные потенциалы редокс-пар которых имеют достаточно высокие значения.

Например:  $\varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ ;  $\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$ ;  $\varphi^0(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$ .

Для определения окислителей применяют восстановители, стандартный ОБ-потенциал редокс-пар которых имеет как можно меньшее значение.

Например:  $\varphi^0(\text{I}_2 | 2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $\varphi^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ В}$ .

Чем больше разность потенциалов ( $\Delta\varphi^0$ ) окислителя и восстановителя, тем полнее протекает реакция, так как константа равновесия  $K_c$  при  $T = 298 \text{ К}$  определяется соотношением (см. гл. 6):

$$\lg K_c = \frac{n_e(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{0,059}, \quad (20.1)$$

где  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$  — стандартные ОБ-потенциалы редокс-пар, участвующих в данной реакции, В;  $n_e$  — число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю.

Для протекания реакции в редоксметрии не менее чем на 99,99 % необходима разность потенциалов  $\Delta\varphi^0 \geq 0,47 \text{ В}$ .

## 20.2. Методы окислительно-восстановительного титрования

Известно несколько десятков различных методов ОВ-титрования. Их классифицируют по разным признакам.

**Классификация по характеру титранта:**

1) *оксидиметрия* — титрантом является окислитель ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.);

2) *редуктометрия* — в качестве титранта используется восстановитель ( $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

**Классификация по природе реагента**, взаимодействующего с определяемым веществом. Название метода зависит от названия реагента.

1. *Перманганатометрия* ( $\text{KMnO}_4$  — титрант). Перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ) проявляет окислительные свойства в различной среде:

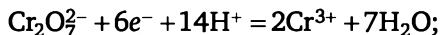
в кислой  $\varphi^0(\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = +1,51 \text{ В};$

в нейтральной  $\varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O} | \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-) = +0,54 \text{ В};$

в щелочной  $\varphi^0(\text{MnO}_4^-, | \text{MnO}_4^{2-}) = +0,60 \text{ В}.$

При сравнении ОВ-потенциалов видно, что наиболее активно перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой среде. Кроме того, в кислой среде в процессе титрования анализируемого раствора восстановителя малиново-фиолетовая окраска иона  $\text{MnO}_4^-$  исчезает при переходе в  $\text{Mn}^{2+}$ . В точке эквивалентности избыточная капля раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает титруемый раствор в розовый цвет. Индикатором является сам титрант — перманганат калия. При титровании в щелочной или нейтральной среде перманганат-анион восстанавливается до  $\text{Mn(IV)}$ . При этом выпадает бурый осадок  $\text{MnO}_2 \downarrow$ , на фоне которого затрудняется определение точки эквивалентности. Следовательно, лучшей средой при титровании в перманганатометрии является кислая ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

2. *Дихроматометрия* (титрант  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). В кислой среде дихромат-анион восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ :



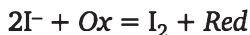
$$\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | 2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}.$$

Как видно, для  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  характерен более низкий потенциал ( $\varphi^0 = 1,33 \text{ В}$ ), чем для  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде ( $\varphi^0 = 1,51 \text{ В}$ ). Поэтому окислительные свойства  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  несколько слабее окислительных свойств  $\text{KMnO}_4$ . Но дихромат калия имеет свои достоинства:

- из него можно готовить первичный стандартный раствор;
- дихромат калия не окисляет хлорид-ионы, поэтому возможно титрование в присутствии  $\text{HCl}$ ;
- раствор устойчив при хранении.

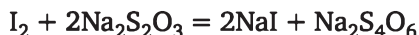
Индикатором дихроматометрии служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата.

3. *Иодометрия* — метод ОВ-титрования, основанный на реакции взаимодействия иодид-ионов с окислителем *Ox*, приводящей к образованию иода и восстановителя:



Иодид-ионы относятся к хорошим восстановителям, но растворы иодидов неустойчивы при хранении, окисляются кислородом воздуха и в качестве титрантов не применяются. В качестве титранта используется стандартный раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

К анализируемому раствору определяемого окислителя прибавляют избыток иодида калия. Выделяющийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Количество израсходованного титранта  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  эквивалентно количеству образовавшегося иода и, следовательно, количеству определяемого окислителя *Ox*, взаимодействовавшего с иодид-ионами.

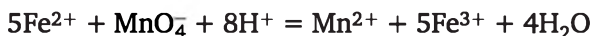
В качестве индикатора в иодометрии обычно используют свежеприготовленный 1 %-ный раствор крахмала.

Из других методов редоксметрии находят применение: *броматометрия* (титрант бромат калия  $\text{KBrO}_3$ ); *бромометрия* (титрант бром  $\text{Br}_2$ ); *иодатометрия* (титрант иодат калия  $\text{KIO}_3$ ); *нитритометрия* (титрант нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ ); *цериметрия* (титрант сульфат церия(IV)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ); *ванадатометрия* (титрант ванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ).

### 20.3. Виды окислительно-восстановительного титрования

В редоксметрии применяют прямое, обратное и заместительное титрование. Наиболее точные результаты получают при прямом титровании.

**Прямое титрование** проводят тогда, когда реакция строго удовлетворяет всем требованиям, перечисленным выше. Например, перманганатометрическое определение железа(II):



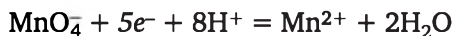
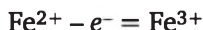
$$\varphi_1^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}; \varphi_2^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

Аликвоту анализируемого раствора, содержащего железо(II), титруют стандартным раствором перманганата калия. Разность потенциалов этой реакции  $\Delta\varphi^0 = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ В}$ . Реакция практически протекает до конца.

В расчетах результатов ОВ-титрования молярную массу эквивалентов окислителя или восстановителя вычисляют исходя из числа электронов, принимающих участие в реакции ( $n_e$ ) (см. гл. 1):

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{M(\text{B})}{n_e}. \quad (20.2)$$

В рассматриваемой реакции окисления железа(II) перманганатом калия протекают процессы, выражаемые полуреакциями



Следовательно, молярная масса эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  равна

$$M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4, 8\text{H}^+) = M : 5 = 158,03 : 5 = 31,61 \text{ г/моль},$$

а молярная масса эквивалентов железа(II) равна молярной массе:

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{Fe}^{2+}) : 1 = M(\text{Fe}^{2+}).$$

Расчет концентрации анализируемого раствора проводят, как и в других методах титрования, по основному уравнению титриметрии:

$$\underbrace{c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})}_{\text{титрант}} = \underbrace{c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V(\text{X})}_{\text{анализируемый раствор}}, \quad c_{\text{эк}}(\text{X}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X})}.$$

**Обратное титрование** включает следующие этапы.

1. К аликвоте  $V(\text{X})$  анализируемого раствора  $\text{X}$  приливают точно измеренный объем стандартного раствора  $\text{A}$ , взятый в избытке.

2. Непрореагировавший избыток вещества  $\text{A}$  оттитровывают стандартным раствором титранта  $\text{T}$ . Допустим, что к определяемому веществу  $\text{X}$  был добавлен в избытке объем  $V(\text{A})$  стандартного раствора. По завершении реакции вещества  $\text{X}$  с реактивом  $\text{A}$  избыток вещества  $\text{A}$ ,  $V'(\text{A})$  мл, оттитровывают определенным объемом  $V(\text{T})$  стандартного раствора титранта  $\text{T}$ . Объем избытка вещества  $\text{A}$  находим по формуле

$$V'(\text{A}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{c_{\text{эк}}(\text{A})}. \quad (20.3)$$

Следовательно, с определяемым веществом  $\text{X}$  прореагировало  $V(\text{A}) - V'(\text{A}) = V''(\text{A})$  мл реактива  $\text{A}$ . Молярную концентрацию эквивалентов вещества  $\text{X}$  в анализируемом растворе  $c_{\text{эк}}(\text{X})$  находим по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{X}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{A}) \cdot V''(\text{A})}{V(\text{X})}. \quad (20.4)$$

Например, при иодометрическом определении сульфид-аниона к определенному объему анализируемого раствора, содержащего сульфид-анионы, прибавляют в избытке точно известный

объем стандартного раствора иода. При этом протекает реакция:  $S^{2-} + I_2 = S + 2I^-$ . Непрореагировавший избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия



Допустим, что к 25 мл  $V(X)$  анализируемого раствора сульфида натрия прибавили 50 мл,  $V(I_2)$ , 0,1050 н. раствора иода  $c(I_2)$ .

На титрование избытка иода израсходовали 12,91 мл 6,1010 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ . Необходимо вычислить концентрацию сульфида натрия в растворе.

*Решение.* 1. Вычислим объем избытка иода  $V'(I_2)$ :

$$V'(I_2) = \frac{c_{\text{эк}}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{c_{\text{эк}}(I_2)};$$
$$V'(I_2) = \frac{0,1010 \cdot 12,91}{0,1050} = 12,42 \text{ (мл)}.$$

2. Определим объем иода, прореагировавшего с сульфидом натрия  $V''(I_2)$ :

$$V''(I_2) = V(I_2) - V'(I_2) = 50 - 12,42 = 37,58 \text{ мл}.$$

3. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалентов сульфида натрия:

$$c_{\text{эк}}(Na_2S) = \frac{c_{\text{эк}}(I_2) \cdot V''(I_2)}{V(Na_2S)} = \frac{0,1050 \cdot 37,58}{25} = 0,1578 \text{ моль/л}.$$

## 20.4. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

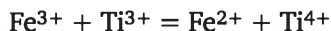
Индикаторы, применяемые в окислительно-восстановительном титровании для определения точки эквивалентности (ТЭ), классифицируют следующим образом.

**1. Индикатор — реагент, участвующий в ОВ-реакции.** Примером может служить раствор титранта перманганата калия  $KMnO_4$  в перманганатометрии. Раствор перманганата калия обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской, поэтому первая же капля избыточного титранта после ТЭ окрашивает титруемый раствор в розово-малиновый цвет. Титрование оканчивают при появлении устойчивой розово-малиновой окраски раствора.

**2. Индикатор — вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем (участвующими в ОВ-реакции) с образованием окрашенных соединений.** Примером может служить *свежеприготовленный* раствор крахмала, который в присутствии иода окрашивается в синий цвет.



Другой пример: тиоцианат-ионы  $\text{SCN}^-$ , используемые в качестве индикатора при титровании железа(III), образуют комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет. Так, при титровании железа(III) титрантом, содержащим титан(III), протекает реакция



В исходный титруемый раствор прибавляют тиоцианат аммония или калия, поэтому раствор имеет красный цвет за счет образования тиоцианатных комплексов железа(III). В процессе титрования железо(III) переходит в железо(II). В ТЭ железо(III) уже отсутствует, поэтому в ТЭ красная окраска раствора исчезает.

**3. Индикатор — вещество, которое при определенном ОВ-потенциале раствора окисляется или восстанавливается с изменением окраски.** Такие индикаторы называют редокс-индикаторами или окислительно-восстановительными индикаторами. Другими словами, редокс-индикаторы — это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Окислительно-восстановительные индикаторы бывают обратимыми и необратимыми. Обратимые индикаторы меняют окраску обратимо при потенциале раствора в ТЭ и при этом не разрушаются. Необратимые индикаторы изменяют окраску при достижении определенного значения потенциала в ТЭ и при этом необратимо разрушаются.

**Обратимые индикаторы.** Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют различную окраску. Изменение цвета индикатора происходит при определенном значении потенциала раствора.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски редокс-индикатора, можно представить в виде



где  $\text{Ind}_{\text{Ox}}$  и  $\text{Ind}_{\text{Red}}$  — соответственно окисленная и восстановленная формы индикатора.

ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{Ind}_{\text{Ox}} | \text{Ind}_{\text{Red}}$  описывается уравнением Нернста, которое для температуры 298 К можно представить в виде

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}, \quad (20.5)$$

где  $\varphi^0$  — стандартный ОВ-потенциал данной редокс-пары, В.

Как и в случае кислотно-основных индикаторов, при близкой интенсивности окраски обеих форм индикатора человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формы индикатора, концентрация которой примерно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора. Следовательно, при отношении  $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Red}}] = 10$  раствор принимает окраску окисленной формы индикатора, а при  $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Red}}] = 0,1$  раствор окрашивается в цвет восстановленной формы

индикатора. Окраске окисленной формы индикатора соответствует потенциал раствора  $E$ , равный

$$E_{Ox} \geq \varphi^0 + (0,059/n) \lg 10 = \varphi^0 + 0,059/n,$$

а окраске восстановленной формы — потенциал раствора, равный

$$E_{Red} \leq \varphi^0 + (0,059/n) \lg 0,1 = \varphi^0 - 0,059/n.$$

Объединяя оба эти выражения, получаем для расчета потенциала  $E$  интервала изменения окраски редокс-индикатора (интервала перехода) приближенное выражение

$$E_{Ox/Red} = \varphi^0 \pm 0,059/n,$$

т. е. окраска индикатора изменяется в пределах изменения потенциала раствора от  $(\varphi^0 + 0,059/n)$  В до  $(\varphi^0 - 0,059/n)$  В. Наиболее резкое изменение окраски наблюдается при равенстве концентраций обеих форм, т. е. при значении потенциала раствора, равном  $\varphi^0$ .

$$\varphi = \varphi^0 \pm (0,059/n) \lg 1 = \varphi^0.$$

Известно большое число обратимых редокс-индикаторов. В табл. 20.1 охарактеризованы в качестве примера некоторые из них. Одним из первых предложенных обратимых редокс-индикаторов является дифениламин  $C_6H_5-NH-C_6H_5$ . Полагают, что в присутствии окислителей дифениламин претерпевает в растворе превращения в соответствии с полуреакцией

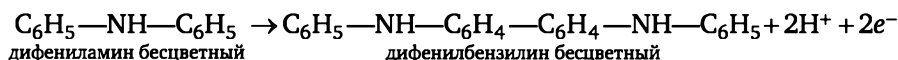


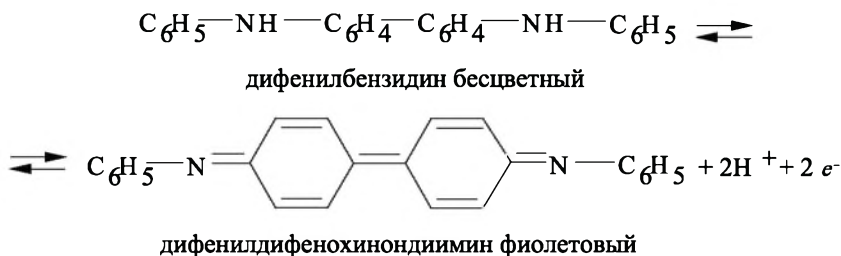
Таблица 20.1

**Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных индикаторов**

Индикатор	$\varphi^0$ , В	Окраска индикатора	
		окисленная форма	восстановленная форма
Нейтральный красный	-0,325 (рН 7)	Красно-фиолетовая	Бесцветная
Индиго-5,5'-дисульфат натрия	0,291 (рН 0)	Синяя	Желтая
Метиленовый голубой	0,011 (рН 7)	Синяя	Бесцветная
Дифениламин	0,76 (кислая среда)	Фиолетово-синяя	Бесцветная
N,N'-дифенилбензидин	0,76 (кислая среда)	Фиолетовая	Бесцветная

Индикатор	$\varphi^0$ , В	Окраска индикатора	
		окисленная форма	восстановленная форма
Дифениламин-4-сульфонат бария (или натрия)	0,84 (кислая среда)	Красно-фиолетовая	Бесцветная
Фенилантраниловая кислота	1,08 (в 1 М растворе $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Красно-фиолетовая	Бесцветная
о-фенантролин + $\text{FeSO}_4$ (ферроин)	1,06 (в 1 М растворе $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Бледно-голубая	Красная
Нитро-о-фенантролин + $\text{FeSO}_4$ (нитроферроин)	1,25 (в 1 М растворе $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Бледно-голубая	Красная

Эта стадия необратима. Образовавшийся бесцветный дифенилбензидин затем обратимо окисляется по схеме



с образованием окисленной фиолетовой формы индикатора<sup>1</sup>. Интервал перехода окраски индикатора изменяется в пределах

$$E = 0,76 \pm 0,0295 \text{ В.}$$

Таким образом, обратимым редокс-индикатором является не дифениламин, а дифенилбензидин, обратимо переходящий в дифенилдифенохинондиимин. К недостаткам дифениламина как редокс-индикатора относится его малая растворимость в воде (обычно готовят его 1 %-ный раствор в концентрированной серной кислоте).

**Необратимые индикаторы.** В точке эквивалентности эти индикаторы необратимо окисляются, вследствие чего исчезает присущая им окраска раствора. К этой группе индикаторов относятся метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный.

В окислительно-восстановительном титровании используют и другие классификации индикаторов, подразделяя их на группы соединений: дифениламина и дифенилбензидина, трифенилметановых и др.

Применяемые в редоксметрии индикаторы должны удовлетворять требованиям:

<sup>1</sup> В присутствии нитрат-ионов в кислой среде раствор окрашивается в синий цвет.

- быть чувствительными;
- давать отчетливое изменение окраски при применении небольшого количества индикатора;
- проявлять устойчивость к кислороду воздуха, свету,  $\text{CO}_2$ .

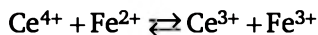
## 20.5. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривая окислительно-восстановительного титрования — это графическое изображение изменения окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования.

Кривые титрования строят в координатах  $E - V_T$ , где  $E$  — равновесный ОВ-потенциал раствора в данный момент титрования, В;  $V_T$  — объем добавленного титранта, мл; или в координатах потенциал  $E$  — степень оттитрованности  $f$ .

Кривые титрования строят для того, чтобы определить скачок титрования с целью подбора соответствующего редокс-индикатора, потенциал изменения окраски которого находился бы в пределах скачка титрования. Если при титровании не используется редокс-индикатор, например в перманганатометрии, то построение кривой титрования не имеет практического значения.

Рассмотрим в качестве примера титрование раствора соли железа(II) стандартным раствором сульфата церия(IV). Реакция окисления железа(II) церием(IV) идет согласно уравнению



$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}; \varphi^0(\text{Ce}^{4+} \mid \text{Ce}^{3+}) = 1,45 \text{ В}.$$

Предположим, что титруют 10 мл 0,1 н. раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором соли церия(IV). Реакция обратима и в ходе титрования после каждого прибавления стандартного раствора сульфата церия устанавливается равновесие. Окислительно-восстановительные потенциалы обеих редокс-пар, участвующих в реакции, определяются с помощью уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

**Потенциал исходного раствора соли железа(II).** Исходный раствор содержит железо(II), являющееся восстановленной формой редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$ . Равновесная концентрация окисленной формы  $\text{Fe}^{3+}$  ничтожно мала и неизвестна. Поэтому рассчитать равновесный потенциал исходного раствора по уравнению Нернста не представляется возможным.

**Расчет потенциала до точки эквивалентности.** Этот расчет выполняют по уравнению Нернста для редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$ :

$$\varphi(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

1. Вычислим потенциал титруемого раствора соли железа(II) после приливания 1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV).

Степень оттитрованности  $f = 1 : 10 = 0,1$ . Если не учитывать разбавление раствора, то отношение  $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ . Следовательно, потенциал раствора

$$E_1 = 0,771 + 0,059 \lg 0,1 = 0,771 - 0,059 = 0,712 \text{ В.}$$

2. Вычислим потенциал титруемого раствора при добавлении 5 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV). Степень оттитрованности  $f = 1 : 10 = 0,1$ , следовательно, половина железа(II) будет окислена и  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ , т. е. отношение  $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] = 1$ . Потенциал раствора  $E_2 = 0,771 + 0,059 \lg 1 = 0,771 \text{ В.}$

3. Вычислим потенциал титруемого раствора при добавлении 9 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV). Степень оттитрованности  $f = 9 : 10 = 0,9$ , т. е. окислено 9 мл раствора соли железа(II), неоокисленным остался 1 мл. Отношение  $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] = 9 : 1 = 9$ . Потенциал раствора в этой точке титрования:  $E_3 = 0,771 + 0,059 \lg 9 = 0,771 + 0,55 = 0,826 \text{ В.}$

4. Вычислим потенциал титруемого раствора при добавлении 9,9 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV). Степень оттитрованности  $f = 9,9 : 10 = 0,99$ . Неоокисленным остался 0,1 мл соли железа(II). Отношение  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 9,9 : 0,1 = 0,99$ .  $E_4 = 0,771 + 0,059 \lg 99 = 0,888 \text{ В.}$

5. Вычислим потенциал титруемого раствора при добавлении 10 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV). Этот момент соответствует точке эквивалентности (ТЭ).

**Расчет потенциала раствора в точке эквивалентности.** В ТЭ железо(II) полностью оттитровано до железа(III). В растворе присутствуют железо(III) и церий(III) в эквивалентных количествах. Поскольку концентрации железа(II) и церия(IV) ничтожно малы и неизвестны, то потенциал раствора невозможно рассчитать по уравнению Нернста для той и другой редокс-пары. В данном случае поступают следующим образом.

При равновесии  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ ,  $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  и потенциале раствора  $E = (\varphi_1 + \varphi_2) : 2$ , следовательно,  $E_0^5 = (\varphi_1^0 + \varphi_2^0) / 2 = (1,44 + 0,77) / 2 = 1,105 \text{ В.}$

**Расчет потенциала раствора после точки эквивалентности.** После ТЭ потенциал раствора рассчитывают по уравнению Нернста для редокс-пары  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ :

$$E_T = 1,44 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

6. Вычислим потенциал при добавлении 10,1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV), т. е. при избытке  $\text{Ce}^{4+}$  0,1 мл. Степень оттитрованности  $f = 10,1 : 10 = 1,01$ . Отношение  $[\text{Ce}^{4+}] : [\text{Ce}^{3+}] = 0,1 : 10 = 0,01$ .  $E_6 = 1,44 + 0,059 \lg 0,01 = 1,44 - 0,059 \cdot 2 = 1,322 \text{ В}$ .

7. Вычислим потенциал раствора при добавлении 11 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV), т. е. избыток 1 мл раствора церия(IV). Степень оттитрованности  $f = 11:10 = 1,1$ . Отношение  $[\text{Ce}^{4+}] : [\text{Ce}^{3+}] = 1 : 10 = 0,1$ .  $E_7 = 1,44 + 0,059 \lg 0,1 = 1,44 - 0,059 = 1,381 \text{ В}$ .

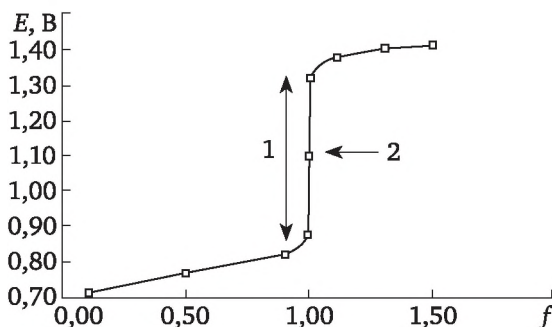
Аналогично рассчитывают потенциал при добавлении 13 и 15 мл титранта. Результаты расчетов представлены в табл. 20.2.

Таблица 20.2

**Результаты расчетов значений потенциала  $E$  раствора соли железа(II) в разные моменты титрования раствором сульфата церия (IV)**

Точка титрования	$V_T$ , мл	$f$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$	$E$ , В
1	1	0,1	0,1	—	0,712
2	5	0,5	1	—	0,771
3	9	0,9	9	—	0,826
4	9,9	0,99	99	—	0,888
5 (ТЭ)	10	1	—	—	1,105
6	10,1	1,01	—	0,01	1,322
7	11	1,1	—	0,10	1,381
8	13	1,3	—	0,30	1,415
9	15	1,5	—	0,50	1,422

Данные табл. 20.2 используем для построения рассчитанной (теоретической) кривой ОБ-титрования 0,1 н. раствора железа(II) 0,1 н. раствором сульфата церия(IV). Эта рассчитанная кривая представлена на рис. 20.1.



**Рис. 20.1. Кривая ОБ-титрования 10 мл 0,1 н. раствора железа(II) 0,1 н. раствором сульфата церия(IV):**

$E$  — потенциал раствора; 1 — скачок титрования;  
2 — точка эквивалентности



Вид кривой титрования определяется не абсолютными значениями концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар, а их отношением согласно вышеприведенным формулам для расчета потенциала раствора и данным табл. 20.2.

В рассматриваемом случае кривая практически симметрична относительно ТЭ, скачок на кривой титрования лежит в пределах изменения потенциала раствора от 0,90 до 1,30, т. е.  $\Delta E \approx 1,30 - 0,90 = 0,40$  В, потенциал в ТЭ равен 1,105 В. Следовательно, для определения КТТ можно применять индикаторы, для которых значение стандартного ОВ-потенциала лежит в интервале 0,90—1,30 В. К таким индикаторам относятся, в частности, N-фенилантраниловая кислота ( $\varphi^0 = 1,00$  В) и ферроин ( $\varphi^0 = 1,06$  В). Однако нельзя применять в качестве индикатора дифениламин, так как для него значение  $\varphi^0 = 0,76$  В лежит за пределами скачка на кривой титрования. Вышеприведенные формулы для расчета потенциала раствора в различные моменты титрования справедливы для простейшей ОВ-реакции, в которой от восстановителя к окислителю переходит только один электрон и не принимают участие ионы  $H^+$  или  $OH^-$ . Для более сложных ОВ-реакций потенциал раствора в различных точках на кривой титрования рассчитывают с учетом специфики соответствующей ОВ-реакции. При этом общая логическая схема расчетов и построения кривой ОВ-титрования сохраняется: в любой момент титрования при равновесии ОВ-потенциалы обеих редокс-пар равны; до ТЭ потенциал раствора рассчитывают по уравнению Нернста для редокс-пары титруемого вещества. В ТЭ потенциал рассчитывается по формуле

$$E_{ТЭ} = \frac{(n_1 \varphi_1^0 + n_2 \varphi_2^0)}{(n_1 + n_2)}, \quad (20.6)$$

где  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$  — стандартные ОВ-потенциалы участвующих в реакции редокс-пар, В;  $n_1$  и  $n_2$  — число электронов, принимаемых окислителем или отдаваемых восстановителем.

Если число электронов для обеих редокс-пар одинаково, т. е.  $n_1 = n_2$ , то формула (20.6) упрощается и принимает вид

$$E^0 = \frac{(\varphi_1^0 + \varphi_2^0)}{2}. \quad (20.7)$$

После точки эквивалентности потенциал рассчитывается по уравнению Нернста для второго вещества (титранта).

**Влияние различных факторов на скачок кривой окислительно-восстановительного титрования.** Скачок на кривой ОВ-титрования зависит: от реальных ОВ-потенциалов участвующих в титровании веществ; от концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар; от рН среды; от температуры; присутствия посторонних веществ и ионной силы раствора. В ТЭ потенциал раствора зависит в основном от стандартных окислительно-восстановительных потенциалов участвующих в реакции веществ.

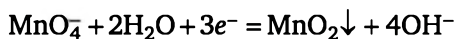
## 20.6. Перманганатометрическое титрование

### 20.6.1. Сущность перманганатометрии

**Перманганатометрическое титрование** — метод анализа, в котором титрантом служит раствор перманганата калия. В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в розовый цвет. Индикатором в данном случае является перманганат калия. Поэтому обычно при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

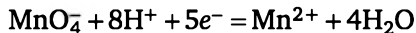
Перманганат калия проявляет окислительные свойства и стандартный электродный потенциал перманганат-иона зависит от реакции среды.

В *нейтральной среде*  $\text{Mn(VII)}$  восстанавливается до  $\text{Mn(IV)}$  и образуется бурый осадок  $\text{MnO}_2$ :



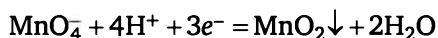
$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O} | \text{MnO}_2) = 0,60 \text{ В.}$$

В *кислой среде*  $\text{Mn(VII)}$  восстанавливается до  $\text{Mn(II)}$ :



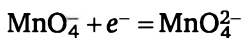
$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В.}$$

В *слабокислой среде*  $\text{Mn(VII)}$  восстанавливается до  $\text{Mn(IV)}$  с образованием бурого осадка  $\text{MnO}_2$ :



$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-, 4\text{H}^+ | \text{MnO}_2) = 1,692 \text{ В.}$$

В *сильнощелочной среде* перманганат-ион восстанавливается до  $\text{Mn(IV)}$  — манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$  зеленого цвета:

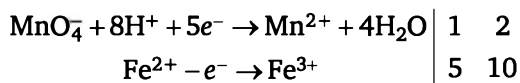


Это затрудняет фиксацию конечной точки титрования. Кроме того, манганат-ион вступает в реакцию с водой с образованием бурого осадка  $\text{MnO}_2$  и перманганат-ионов:



Стандартный ОВ-потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_4^{2-}$  невелик и составляет 0,56 В.

При титровании в сильноокислой среде  $\text{Mn(VII)}$ , входящий в состав  $\text{KMnO}_4$ , восстанавливается до бесцветных катионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Например:



Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение редокс-потенциала — скачок титрования. В слабоокислой, щелочной и нейтральной средах реакция протекает с образованием осадка диоксида марганца(IV) бурого цвета, что затрудняет определение ТЭ.

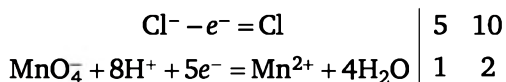
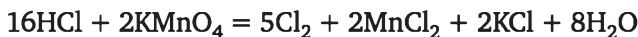
Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. В связи с этим титрование перманганатом калия чаще всего проводят в сильноокислых средах. Перманганатометрию используют для количественного определения не только восстановителей, но и окислителей.

Восстановители чаще всего определяют прямым титрованием раствором перманганата. Определяя окислители, пользуются приемом обратного титрования, т. е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известной концентрацией, затем остаток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия и делают расчет.

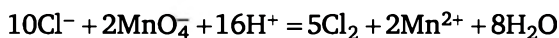
Известно, что при окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одних атомов (или ионов) к другим. Именно перераспределением электронов определяются массовые соотношения реагирующих веществ и коэффициенты в уравнениях этих реакций. Поэтому, вычисляя молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей, исходят из числа электронов, приобретаемых или теряемых в реакции одной молекулой вещества. В кислой среде каждая молекула  $\text{KMnO}_4$  приобретает пять электронов. Следовательно, молярная масса эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  равна  $1/5$  молярной массы, т. е.  $158,03 : 5 = 31,61$  г/моль. Таким образом, для нахождения молярной массы эквивалентов окислителя нужно его молярную массу разделить на число электронов, присоединяемых одной молекулой вещества в рассматриваемой реакции. Подобно этому молярные массы эквивалентов восстановителей находят делением молярной массы на число электронов, теряемых одной молекулой вещества в реакции. Так, в приведенном уравнении молярная масса эквивалентов сульфата железа(II) равна его молярной массе (151,92 г/моль). Молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя зависят от реакции, в которой участвует вещество. Если молярная масса эквивалентов перманганата калия, взаимодействующего с восстановителем в кислой среде, равна  $1/5$ , то при реакции в щелочной (или нейтральной) среде она составляет уже  $1/3$  молярной массы (каждая молекула  $\text{KMnO}_4$  приобретает только три электрона)  $158,03 : 3 = 52,67$  г/моль.

Условия проведения перманганатометрического титрования рассмотрены ниже.

**1. Влияние pH среды.** Выше было показано, что перманганатометрическое титрование лучше всего проводить в сильноокислой среде. Для создания кислой среды используют 2 н. раствор серной кислоты. Другие кислоты нельзя использовать: азотная кислота сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество; хлороводородная кислота проявляет свойства восстановителя и хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора:



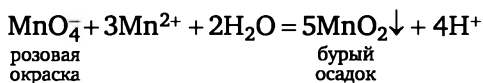
Ионно-молекулярное уравнение:



В обычных условиях реакция идет медленно, но часть титранта  $\text{KMnO}_4$  расходуется на окисление хлорид-ионов, что увеличивает ошибку анализа. В присутствии соединений  $\text{Fe(II)}$  реакция окисления хлоридов ускоряется.

**2. Влияние температуры.** Обычно перманганатометрическое титрование проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и ее солями (оксалатами), которую проводят при нагревании титруемого раствора до 70—80 °С.

**3. Определение точки эквивалентности.** Как было сказано, в перманганатометрии сам титрант  $\text{KMnO}_4$  является одновременно и индикатором: прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к появлению розовой окраски титруемого раствора. При этом необходимо учитывать, что окраска неустойчива, раствор может обесцветиться, так как избыток перманганат-ионов взаимодействует с образовавшимися в растворе ионами марганца(II):



Поэтому титрование ведут медленно, осторожно приливая по капле титрант и перемешивая титруемый раствор. В некоторых случаях перманганатометрическое титрование проводят в присутствии редокс-индикаторов, например ферроина или N-фенилантраниловой кислоты.

## 20.6.2. Титрант метода перманганатометрии

Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, так как товарная форма перманганата

калия содержит ряд примесей. Кроме того, концентрация перманганата калия, переведенного в раствор, заметно понижается, так как он расходуется на взаимодействие с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде. Поэтому концентрацию раствора перманганата калия устанавливают обычно лишь через 5—7 дней после его приготовления. Исходными веществами (первичные стандарты) для стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$  служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или ее соли  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Приготовление раствора  $\text{KMnO}_4$  состоит из следующих этапов.

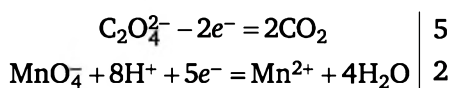
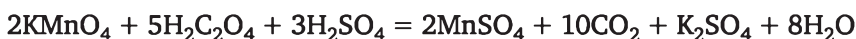
**1. Приготовление раствора перманганата калия примерной концентрации.** Пусть требуется приготовить 500 мл приблизительно 0,05 н. раствора перманганата калия. Концентрацию раствора перманганата устанавливают по реакции, протекающей в кислой среде, поэтому молярная масса эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  равна  $158,03 : 5 = 31,61$  г/моль. Теоретически для приготовления 0,5 л 0,05 н раствора следовало бы взять:  $31,61 \cdot 0,05 \cdot 0,5 = 0,7902$  г  $\text{KMnO}_4$ . Учитывая вышеизложенную характеристику препарата  $\text{KMnO}_4$ , взвешивают на технических весах 0,8 г  $\text{KMnO}_4$ . Навеску растворяют в 500 мл воды следующим образом: приливают в стакан с навеской небольшие порции горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов в специально приготовленную склянку, растворение ускоряют путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, приливают к нему оставшуюся воду, тщательно перемешивают, закрывают пробкой, оборачивают черной бумагой и оставляют на 5—7 дней в темном месте. При хранении раствора на свету происходит разложение перманганата калия:



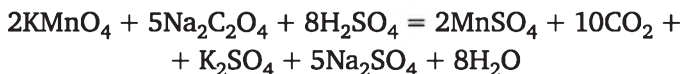
Тот же осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  выделяется в результате взаимодействия перманганата с восстановителями. Через 5—7 дней раствор, титр которого станет постоянным, осторожно сливают сифоном с осадка в другую склянку.

Точную концентрацию приготовленного раствора устанавливают путем стандартизации стандартным раствором щавелевой кислоты.

**2. Приготовление 100 мл первичного стандартного раствора щавелевой кислоты.** Перманганат калия взаимодействует с щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению



Аналогично взаимодействует он и с оксалатами:



В этих реакциях окисляются анионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Каждый из них, теряя два электрона, превращается в две электронейтральные молекулы  $\text{CO}_2$ . Перманганат-ион, приобретая пять электронов, восстанавливается до  $\text{Mn(II)}$ .

Очевидно, молярная масса эквивалентов щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которой мы воспользуемся как первичным стандартным веществом, равна  $1/2$  молярной массы, т. е.  $126,07 / 2 = 63,04$  г/моль.

Для приготовления первичного стандартного раствора щавелевой кислоты пробирку с навеской  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах, растворяют ее в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Зная навеску щавелевой кислоты, вычисляют титр ( $T$ ) и молярную концентрацию эквивалентов полученного раствора по формулам:  $T = m / V$  (г/мл), где  $m$  — навеска щавелевой кислоты, г;  $V$  — объем приготовленного раствора, мл;  $c_{\text{эк}} = (T \cdot 1000) / M_{\text{эк}}$  (моль/л), где  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалентов щавелевой кислоты, г/моль.

#### Пример

Навеска щавелевой кислоты составила 0,2988 г, тогда  $T = 0,2988 : 100 = 0,002988$  г/мл, а молярная концентрация эквивалентов  $c_{\text{эк}} = 0,002988 \cdot 1000 : 63,04 = 0,04740$  моль/л.

**3. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.** Имея первичный стандартный раствор щавелевой кислоты и заранее приготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$ , приступают к стандартизации перманганата калия.

**Подготовка бюретки к работе.** Для титрования применяют бюретки со стеклянными кранами, так как резиновый затвор взаимодействует с перманганатом калия. Бюретку тщательно моют, ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой. Затем бюретку ополаскивают раствором перманганата калия, заполняют бюретку раствором  $\text{KMnO}_4$  выше нулевой отметки и, осторожно пользуясь краном, устанавливают уровень раствора на нулевой отметке бюретки по верхнему мениску.

**Подготовка к титрованию раствора щавелевой кислоты.** Коническую колбу тщательно моют и ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой. Мерную пипетку вместимостью 10 мл ополаскивают дистиллированной водой, затем щавелевой кислотой ( $\approx 5$  мл). После этого пипеткой отмеряют 10 мл раствора щавелевой кислоты и переносят его в коническую колбу.

Прибавляют 10 мл 2 н. раствора серной кислоты, нагревают до 70—80 °С (не допуская кипения, при котором щавелевая кислота разлагается) и горячий раствор титруют перманганатом калия.



**Титрование.** Раствор перманганата калия приливают медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании раствора щавелевой кислоты. Каждую следующую каплю добавляют лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Первоначально обесцвечивание перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца(II), играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекращают, когда избыточная капля перманганата придаст раствору бледно-розовую окраску, не исчезающую в течение 1—2 мин. Объемы раствора перманганата калия отсчитывают по верхнему краю мениска, так как нижний плохо виден. Повторяют титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов находят среднее и вычисляют концентрацию раствора перманганата калия.

Данные титрования записывают в таблицу.

**Данные титрования**

№ п/п	$V(\text{щ.к.}), \text{мл}$	$V(\text{KMnO}_4), \text{мл}$	$c_{\text{эк}}(\text{щ.к.}), \text{моль/л}$	$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4), \text{моль/л}$
1				
2				
3				
	$V_{\text{ср}}$			

Молярную концентрацию эквивалентов перманганата калия вычисляют по уравнению

$$c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{щ.к.}) \cdot V(\text{щ.к.})}{V(\text{KMnO}_4)},$$

где  $c_{\text{эк}}(\text{щ.к.})$ ,  $V(\text{щ.к.})$  — концентрация и объем раствора щавелевой кислоты.

Например, если на титрование 10,00 мл 0,04741 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 9,15 мл раствора перманганата калия, то концентрация его равна:  $c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 0,04741 \cdot 10,00 : 9,15 = 0,05180 \text{ моль/л}$ .

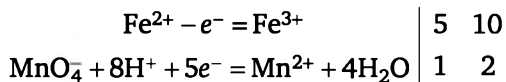
## 20.7. Лабораторные работы

### Работа 20.7.1. Определение железа(II) в растворе соли Мора

Определение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в растворах считается одной из важных аналитических задач перманганатометрии. Рассмотрим перманганатометрическое определение  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе соли Мора, имеющей состав  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

При титровании перманганатом раствора этой соли в кислой среде происходит реакция





В данном случае молярная масса эквивалентов соли Мора и железа равна их молярной массе.

**Ход определения.** 1. *Реактивы и оборудование:* титрант — раствор  $\text{KMnO}_4$ ; анализируемый раствор соли Мора; 2 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; бюретка для  $\text{KMnO}_4$ ; мерная пипетка вместимостью 10 мл; коническая колба для титрования; мерная пробирка; стакан для слива.

2. *Подготовка бюретки к работе.* Проводится аналогично описанному ранее (см. п. 20.6.2).

3. *Подготовка раствора соли Мора к титрованию и особенности титрования.* В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят для анализа немного раствора соли Мора, доводят объем его дистиллированной водой до метки и перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 10,00 мл раствора соли Мора в коническую колбу, добавляют 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на холоде (при нагревании  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется кислородом воздуха до  $\text{Fe}^{3+}$ ) титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1—2 мин. Повторяют титрование 2—3 раза, чтобы при этом объем  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование, отличался не более чем на 0,1 мл. Данные титрования записывают в таблицу.

**Расчеты.** 1. Вычисляют концентрацию ионов железа(II) в растворе соли Мора (она будет равна концентрации раствора соли Мора) по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}^{2+})},$$

где  $V(\text{Fe}^{2+})$  — объем раствора соли Мора, взятый для титрования, мл,  $V(\text{Fe}^{2+}) = 10$  мл.

2. Вычисляют массу железа(II) в анализируемом растворе соли Мора:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_p,$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$  — молярная масса эквивалентов железа(II), г/моль,  $M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = 55,85$  г/моль;  $V_p$  — общий объем раствора соли Мора, л.

Общий объем раствора соли Мора 100 мл, т. е. 0,1 л.

### Пример

На титрование 10,00 мл раствора соли Мора пошло в среднем 12,50 мл 0,05181 н. раствора перманганата. Тогда концентрация раствора соли Мора и, следовательно, железа(II) равна

$$c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = 0,05181 \cdot 12,50 : 10,00 = 0,06476 \text{ моль/л.}$$

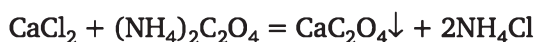
Масса железа(II) в анализируемом растворе:  $m(\text{Fe}^{2+}) = 0,06476 \cdot 55,85 \times 0,1 = 0,3617$  г.

Описанный титриметрический анализ имеет большое практическое значение, так как соли железа(II) используют в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов.

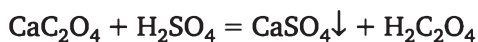
*Примечание:* чтобы на стенках бюретки и конической колбы не оставалось следов соединений марганца, необходимо ополоснуть их оставшимся раствором соли Мора и только после этого водой.

### Работа 20.7.2. Определение содержания кальция в растворе

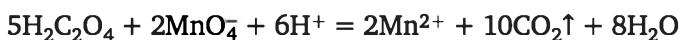
Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  не реагируют с перманганатом калия, поэтому количество их определяют не непосредственным титрованием перманганатом, а косвенным путем. Из анализируемого раствора ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осаждают действием щавелевой кислоты или оксалата, как и в гравиметрическом анализе:



Осадок оксалата кальция отфильтровывают, промывают и обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой. При этом в раствор переходит эквивалентное кальцию количество щавелевой кислоты:



Щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия:



В расчетах следует иметь в виду, что молярная масса эквивалентов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в данном случае равна  $1/2$  молярной массы, а молярная масса эквивалентов  $\text{Ca}^{2+}$  — 20,04 г/моль.

Результаты определений зависят от полноты промывания осадка оксалата кальция. Если в осадке останется оксалат аммония, то количество ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , титруемых впоследствии перманганатом, не будет эквивалентно количеству кальция. В то же время оксалат кальция заметно растворим даже в холодной воде и излишнее промывание его недопустимо. Кроме того, неправильные результаты могут получиться, если не весь осадок оксалата кальция будет разложен серной кислотой.

**Ход определения.** В химический стакан переносят для анализа немного раствора соли кальция, содержащего — 0,05 г ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Прибавляют к нему 5—6 мл 1 н. раствора щавелевой кислоты и нагревают смесь до кипения. Затем, добавив 2—3 капли метилового оранжевого, медленно нейтрализуют жидкость гидроксидом аммония до перехода красной окраски индикатора в желтую. Содержимому стакана дают постоять до тех пор, пока осадок оксалата кальция соберется на дне. После этого фильтруют прозрачный раствор через фильтр «синяя лента», 2—3 раза промывают осадок в стакане холодной дистиллированной водой путем декантации, переносят его на фильтр, 1—2 раза ополаскивают водой дно и стенки стакана. На фильтре осадок промыв-

вают 5—6 раз небольшими порциями холодной воды (объем промывных вод не должен превышает 100 мл).

Затем наклоняют воронку над стаканом, в котором производилось осаждение, и смывают в него основную часть осадка. Устанавливают воронку в штативе и несколько раз пропускают через фильтр по 5—10 мл горячей разбавленной (1 : 5) серной кислоты. Фильтрат собирают в тот же стакан с осадком. Содержимое стакана хорошо перемешивают и нагревают до полного разложения оксалата кальция.

Горячую жидкость титруют раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин, так же, как и при стандартизации раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.

Массу кальция(II) в исследуемом растворе вычисляют по формуле

$$m = c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 0,001 \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ca}),$$

где  $c_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$  — молярная концентрация эквивалентов  $\text{KMnO}_4$ , моль/л;  $V(\text{KMnO}_4)$  — объем  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование, мл; 0,001 — коэффициент для перевода миллилитров в литры;  $M_{\text{эк}}(\text{Ca})$  — молярная масса эквивалентов кальция, г/моль.

#### Пример

На титрование выделившейся щавелевой кислоты пошло 22,75 мл 0,0518 н. раствора перманганата калия.

Масса кальция:  $m(\text{Ca}) = 0,05181 \cdot 22,75 \cdot 0,001 \cdot 20,04 = 0,02362$  г.

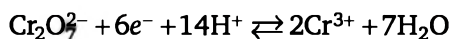
Иногда это определение выполняют иначе. Осаждают  $\text{Ca}^{2+}$  отмеренным объемом раствора оксалата аммония известной концентрации. Оставшиеся ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  оттитровывают перманганатом. Затем находят массу  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , прореагировавшую с  $\text{Ca}^{2+}$ , а по ней и массу самого кальция. Однако этот метод менее точен.

Перманганатометрию широко используют для определения  $\text{Ca}^{2+}$  в вытяжках из биологических материалов и для определения содержания водорастворимых соединений кальция в почве.

## 20.8. Дихроматометрическое титрование

### 20.8.1. Сущность дихроматометрического титрования

Дихроматометрическое титрование — один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в качестве окислителя. При действии на восстановители дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  приобретает шесть электронов и восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ :



В данной реакции молярная масса эквивалентов дихромата калия равна  $1/6$  его молярной массы. Из уравнения реакции очевидно, что восстановление анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  до катионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит в присутствии ионов  $\text{H}^+$ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}$  составляет 1,36 В при  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л. Следовательно, в кислой среде дихромат калия является сильным окислителем. Дихроматометрия успешно применяется для определения почти всех восстановителей и имеет ряд преимуществ перед перманганатометрией. Дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией, поэтому стандартный раствор его готовят растворением точной навески. Растворы дихромата калия чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется в течение длительного времени. Кроме того, дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ. Этим также обуславливается постоянство его титра в растворе. Дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в присутствии  $\text{HCl}$ .

Индикатором при дихроматометрическом титровании чаще всего служит *дифениламин*, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата. Дифениламин относится к группе окислительно-восстановительных индикаторов, или редокс-индикаторов (см. параграф 20.4).

Каждый окислительно-восстановительный индикатор характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом. Для дифениламина он составляет +0,76 В. Окисленная форма дифениламина окрашена в синий цвет, а восстановленная — бесцветна. Дихроматометрически определяют ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворах  $\text{HCl}$  или в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хлорид-ионы не мешают определению, если концентрация их не превышает 1 моль/л. Однако при титровании солей  $\text{Fe}^{2+}$  дихроматом в растворе накапливаются катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  повышается и дифениламин окисляется. Поэтому синяя окраска может появиться, когда точка эквивалентности еще не достигнута. Чтобы понизить окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , к раствору кроме дифениламина и хлороводородной кислоты прибавляют еще ортофосфорную кислоту. Последняя маскирует мешающие ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , связывая их в прочный бесцветный комплекс  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ .

### 20.8.2. Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Стандартный раствор готовят растворением точной навески дихромата калия (х. ч.) в мерной колбе. Дихромат калия должен быть

предварительно перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150 °С.

**Приготовление 100 мл приблизительно 0,1 н стандартного раствора дихромата калия.** Выше было отмечено, что при взаимодействии с восстановителями в кислой среде дихромат-анион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  приобретает шесть электронов ( $z_{\text{эк}} = 6$ ). Следовательно, молярная масса эквивалентов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равна  $294,20 : 6 = 49,03$  г/моль и для приготовления 0,1 л 0,1 н. раствора потребуется  $49,03 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,4903$  г дихромата калия.

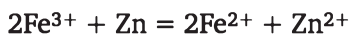
Пробирку с навеской 0,5 г свежеперекристаллизованного дихромата калия взвешивают на аналитических весах. С помощью воронки переносят содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвешивают пробирку и по разности находят массу навески. Растворяют навеску дихромата калия в дистиллированной воде, убирают воронку и, пользуясь пипеткой, доводят объем раствора в колбе до метки. Вычисляют титр и молярную концентрацию эквивалентов дихромата калия в растворе.

#### Пример

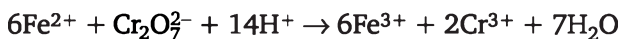
Навеска дихромата калия составила 0,4916 г. Тогда титр раствора  $T = m / V = 0,4916 : 100 = 0,004916$  г/мл. Молярная концентрация эквивалентов  $c_{\text{эк}} = T - 1000 / M_{\text{эк}} = 0,004916 \cdot 1000 : 49,03 = 0,1003$  моль/л.

### 20.8.3. Определение содержания железа(II) в различных материалах

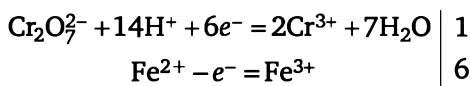
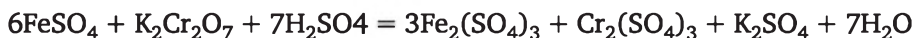
Дихроматометрически железо определяют главным образом в рудах, сплавах, шлаках и других материалах. Однако при их растворении железо частично переходит в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , поэтому перед определением приходится восстанавливать  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Достигается это действием металлов (или их амальгам), например металлического цинка:



Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием через вату. Сущность реакции, используемой для дихроматометрического определения  $\text{Fe}^{2+}$ , можно выразить уравнением



Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина:





К исследуемому раствору прибавляют серную кислоту для поддержания высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания накапливающихся ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которые могут преждевременно переводить дифениламин в окисленную (окрашенную) форму. Как видно, процесс подготовки руды или сплава к анализу является длительным и трудоемким. Далее приводим методику дихроматометрического определения  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе соли железа(II).

**Ход определения.** В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят немного раствора соли железа(II), доводят объем раствора водой до метки и хорошо перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 10,00 мл его в коническую колбу, прибавляют 1—2 капли (не больше!) раствора дифениламина, 3 мл ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$ ) и 5 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты. Титруют полученную смесь из бюретки стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой (не исчезающей при встряхивании) сине-фиолетовой окраски раствора. Повторяют титрование несколько раз и находят среднее из сходящихся отсчетов.

**Расчеты.** 1. Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов  $c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$  в анализируемом растворе.

$$c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c_{\text{эк}}(T) \cdot V(T)}{V(\text{Fe}^{2+})},$$

где  $c_{\text{эк}}(T)$ ,  $V(T)$  — молярная концентрация эквивалентов дихромата калия и объем его, израсходованный на титрование;  $V(\text{Fe}^{2+})$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.

2. Находят массу железа в анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_p,$$

где  $M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$  — молярная масса эквивалентов железа(II), г/моль;  $V_p$  — общий объем анализируемого раствора, л.

### Пример

На титрование 10,00 мл раствора соли железа(II) израсходовано в среднем 8,25 мл 0,1003 н. раствора дихромата калия. Тогда концентрация соли:  $c_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = (0,1003 \cdot 8,25) : 10,00 = 0,08275 \text{ моль/л}$ .

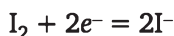
Молярная масса эквивалентов железа при дихроматометрическом титровании равна 55,85 г/моль. Поэтому масса  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,1 л анализируемого раствора составляет:  $m(\text{Fe}) = 0,08275 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,4622 \text{ г}$ .

В сельскохозяйственном анализе дихроматометрически определяют содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в его солях, используемых в качестве ядохимикатов; этот метод лежит в основе методики определения гумуса в почве по Тюрину.

## 20.9. Иодометрическое титрование

### 20.9.1. Сущность метода иодометрии

Атомы иода, как и других галогенов, обладают свойством отнимать электроны у веществ-восстановителей. Поэтому элементарный иод обычно ведет себя в реакциях как окислитель:

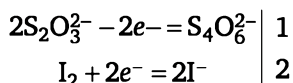
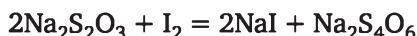


ОВП редокс-пары  $\text{I}_2 \mid 2\text{I}^-$  равен 0,54 В. Следовательно, окислительные свойства иода выражены значительно слабее, чем у  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Анионы  $\text{I}^-$ , наоборот, легко отдают свои электроны веществам-окислителям и, следовательно, являются в реакциях восстановителями:



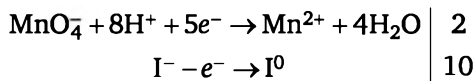
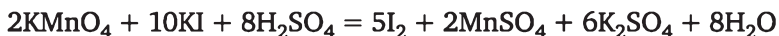
Эти свойства иода и его ионов  $\text{I}^-$  лежат в основе иодометрии.

Известно, что свободный иод окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать иодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля иода вызовет не исчезающую синюю окраску. Можно поступить и наоборот, т. е. к раствору иода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель. В этом случае точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски. Иодометрическое определение восстановителей широко применяют в титриметрическом анализе. Например, при действии иодом на тиосульфат натрия происходит реакция



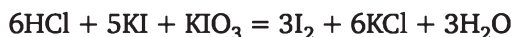
Молекула иода  $\text{I}_2$  отнимает по одному электрону у двух ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и окисляет их до тетраионат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (аниона тетраионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). Атомы иода восстанавливаются при этом до ионов  $\text{I}^-$ . Зная молярную концентрацию эквивалентов раствора иода и затраченный на титрование его объем, вычисляют массу тиосульфата натрия в анализируемой жидкости. С помощью раствора иода определяют также содержание других восстановителей: мышьяковистой, сернистой и сероводородной кислот, их солей, хлорида олова(II) и др.

При иодометрическом определении окислителей поступают иначе. К исследуемому раствору прибавляют избыток иодида калия, из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного иода. Последний оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя. Если к подкисленному раствору перманганата калия, являющегося сильным окислителем, добавить иодид калия, то произойдет следующая реакция:



В ходе ее перманганат окисляет ионы  $\text{I}^-$  до эквивалентного количества иода  $\text{I}_2$ . Иод оттитровывают тиосульфатом натрия и вычисляют концентрацию раствора перманганата калия. Этот путь используют также и для определения других окислителей: «активного» хлора в хлорной извести, брома в природных водах, меди в ее солях, рудах и сплавах, хрома в хроматах и дихроматах, марганца в его соединениях и т. д. Таким образом, при иодометрических определениях применяют раствор иода для прямого титрования восстановителей и раствор тиосульфата натрия для определения окислителей, а также для обратного титрования восстановителей.

Иодометрически определяют и содержание кислот в растворах, например:



Количество свободного иода, выделившееся в результате реакции, эквивалентно израсходованным ионам  $\text{H}^+$ . Поэтому, оттитровав иод тиосульфатом, вычисляют концентрацию хлороводородной кислоты.

Косвенный способ иодометрического определения окислителей и кислот называют *методом замещения*, так как при этом вещества, не взаимодействующие с раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством иода, который и титруют.

Преимущество иодометрических определений перед другими состоит в большой точности, которая обусловлена высокой чувствительностью используемого индикатора (крахмала). Однако иодометрия имеет и особенности, ограничивающие ее применение. При повышении температуры иод улетучивается, синяя окраска крахмала, обусловленная присутствием молекул  $\text{I}_2$ , исчезает при нагревании раствора. Поэтому иодометрические определения выполняют только на холоде.

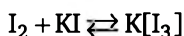
Недопустимо титрование иодом и сильнощелочных растворов. Взаимодействуя со щелочами (и карбонатами щелочных металлов), он образует соединения, не действующие на крахмал:



Кроме того, крахмал адсорбирует значительные количества иода и очень медленно отдает их в раствор, поэтому, чтобы избежать ошибки при титровании иода тиосульфатом, крахмал прибавляют в самом конце, когда иода в растворе остается мало и бурая жидкость становится бледно-желтой. Некоторые из реакций иодометрии обратимы, и в таком случае, изменяя концентрацию катионов водорода, можно смещать равновесие реакции в нужном направлении. При этом повышение концентрации ионов  $\text{H}^+$  нередко увеличивает скорость окисле-

ния иодид-иона до молекул  $I_2$ . Если она недостаточна, то для завершения реакции смесь окислителя с раствором иодида калия оставляют на 10—15 мин и лишь после этого титруют тиосульфатом.

При иодометрическом определении окислителей иодид калия берут в большем количестве, чем требуется по уравнению. Это обусловлено тем, что получающийся свободный  $I_2$  малорастворим в воде и может выпасть в осадок. При избытке иодида калия этого не происходит, так как иод растворяется в иодиде с образованием комплексного соединения — полииодида калия:



В процессе титрования тиосульфатом равновесие этой реакции смещается влево и полииодид постепенно разлагается, посылая в раствор все новые молекулы иода.

Молярную концентрацию эквивалентов раствора тиосульфата натрия обычно устанавливают по перманганату или дихромату калия. Располагая стандартизированным раствором перманганата калия, можно принять следующий порядок работ:

- готовят раствор тиосульфата натрия примерной концентрации;
- в колбу для титрования переносят определенный объем (10—15 мл) 10 %-ного раствора иодида калия, 20%-ного раствора серной кислоты (10—15 мл) и точный объем стандартного раствора перманганата калия;
- иод, выделившийся в результате взаимодействия  $KI$  с  $KMnO_4$ , оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Точную концентрацию  $Na_2S_2O_3$  рассчитывают по перманганату калия, так как все протекающие реакции подчиняются закону эквивалентов.

Затем готовят раствор иода и устанавливают концентрацию его по  $Na_2S_2O_3$ . Имея стандартные растворы  $Na_2S_2O_3$  и иода, определяют содержание восстановителей в анализируемом объекте.

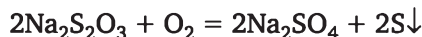
### 20.9.2. Крахмал как индикатор иодометрического титрования

Крахмал не растворяется в воде. Однако нагреванием его суспензии до кипения удается получить коллоидную систему, которую и используют в иодометрии. Чувствительность крахмала к водному раствору иода довольно велика, но она еще более увеличивается в присутствии иодида калия. Поэтому считают, что крахмал образует адсорбционное соединение синего цвета в присутствии полииодид-иона  $[I_3]^-$ . С повышением температуры чувствительность иод-крахмальной реакции сильно снижается. Как отмечалось ранее, крахмал добавляют к раствору в конце титрования, когда почти весь иод оттитрован. Объясняется это тем, что крахмал медленно отдает адсорбированный иод и частично сам восстанавливает некоторые окислители. При титровании же восстановителей, например хлорида железа(II), раствором иода крахмал приливают с самого начала.

### 20.9.3. Приготовление вторичного стандартного раствора тиосульфата натрия

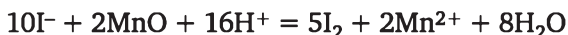
Получить стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворением точной навески невозможно, так как кристаллы его выветриваются на воздухе. Поэтому сначала готовят раствор с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют его по выбранному окислителю.

**Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия.** Молярную массу эквивалентов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  определяют с учетом его реакции с иодом (см. п. 20.9.1), в которой каждая молекула тиосульфата теряет один электрон. Следовательно, молярная масса эквивалентов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна его молярной массе, т. е. 248,21 г/моль. Для приготовления 0,1 л приблизительно 0,05 н. раствора требуется  $248,21 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 1,241$  г тиосульфата натрия. На теххимических весах берут навеску тиосульфата натрия (около 1,2—1,3 г) и переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 мл. В водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и угольной кислоты:



Особенно интенсивно идет разложение его на солнечном свету и в присутствии микроорганизмов, поэтому растворяют навеску в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Для большей устойчивости титра добавляют к раствору 0,1 г карбоната натрия. Колбу с раствором закрывают пробкой и оборачивают черной бумагой для защиты от света. Чтобы титр тиосульфата натрия стабилизировался, оставляют раствор на несколько дней.

**Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату калия.** В коническую колбу переносят сначала 15 мл 10 %-ного раствора иодида калия, затем 15 мл 20%-ного раствора серной кислоты и, наконец, точно (с помощью пипетки или бюретки) 10,00 мл стандартного раствора перманганата калия. В результате реакции выделяется свободный иод:



Накрыв колбу стеклом и защитив от прямых солнечных лучей, оставляют ее на 5 мин для завершения реакции. После этого разбавляют смесь 100 мл воды и медленно, при перемешивании, приливают из бюретки раствор тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски жидкости в соломенно-желтую. Добившись этого, прибавляют 3 мл крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата. Когда окраска жидкости станет чисто-синей, осторожно прибавляют тиосульфат натрия, взбалтывая содержимое колбы после каждой прибавленной капли. Окраска крахмала должна обесцветиться от одной избыточной

капли тиосульфата. Повторив титрование 2—3 раза, находят среднее из сходящихся отсчетов.

Приступая к вычислению, необходимо учитывать, что 1 моль эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  выделяет при реакции 1 моль эквивалентов  $\text{I}_2$  и на титрование последнего расходуется также 1 моль эквивалентов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Таким образом, количества  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  оказываются эквивалентными, хотя эти вещества непосредственно не реагируют друг с другом. Это позволяет сделать вычисление по уравнению  $c_1V_1 = c_2V_2$ .

#### Пример

На титрование 10,00 мл 0,05181 н. раствора перманганата калия после выделения эквивалентного количества иода пошло в среднем 10,66 мл раствора тиосульфата натрия. Концентрация тиосульфата натрия равна:  $c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (10,00 \cdot 0,05181) : 10,66 = 0,04881$  моль/л.

### 20.9.4. Приготовление вторичного стандартного раствора иода

Для иодометрического титрования восстановителей необходим стандартный раствор иода. Стандартизируют его по тиосульфату натрия.

**Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора иода.** Взаимодействуя с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , каждая молекула  $\text{I}_2$  присоединяет два электрона, поэтому молярная масса эквивалентов иода составляет  $1/2$  молярной массы, т. е.  $253,82 : 2 = 126,91$  г/моль. Для приготовления 0,1 л 0,05 н. раствора нужно взять  $126,91 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,6346$  г иода. Взвешивают на теххимических весах 0,65 г иода, переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают в нее 10 мл 25 %-ного раствора иодида калия (в котором иод растворяется лучше, чем в воде) и доводят объем жидкости водой до метки. Тщательно перемешивают раствор.

**Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия.** Чистую бюретку ополаскивают раствором тиосульфата и готовят ее к титрованию. Пипетку промывают раствором иода, переносят в коническую колбу 10,00 мл раствора иода и титруют его раствором тиосульфата натрия. Когда бурая окраска жидкости сменится соломенно-желтой, прибавляют 2 мл крахмала и продолжают титровать. Появившееся синее окрашивание должно обесцветиться от одной избыточной капли тиосульфата. Повторяют титрование несколько раз, находят среднее из сходящихся отсчетов и вычисляют концентрацию раствора иода по формуле

$$c_{\text{эк}}(\text{I}_2) = c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / V(\text{I}_2).$$

#### Пример

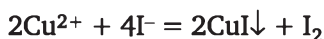
Если на титрование 10,00 мл раствора иода пошло в среднем 9,70 мл 0,04841 н. раствора тиосульфата натрия, то концентрация иода равна:  $c_{\text{эк}}(\text{I}_2) = (9,70 \cdot 0,04841) : 10,00 = 0,04696$  моль/л.



## 20.10. Лабораторные работы

### Работа 20.10.1. Определение содержания меди в растворе

Иодометрически определяют  $\text{Cu}^{2+}$  в медьсодержащих сельскохозяйственных ядах, а также при анализе сплавов и руд в металлургической промышленности. По точности иодометрическое определение меди не уступает электрохимическому. Оно основано на взаимодействии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  с анионами  $\text{I}^-$  по уравнению



При этом ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$  с выделением эквивалентного количества свободного иода, который титруют раствором тиосульфата натрия. Течению реакции способствует избыток иодида калия. Для предотвращения протолитического гидролиза соли меди анализируемый раствор подкисляют.

**Ход определения.** В мерную колбу вместимостью 100 мл берут для анализа немного раствора сульфата меди, добавляют 3 мл 2 н. серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и хорошо перемешивают.

В коническую колбу для титрования переносят цилиндром 10,0 мл 20 %-ного раствора иодида калия и пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора соли меди. Накрывают колбу часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 10 мин для завершения реакции. Побуревшую от выделившегося иода жидкость титруют из бюретки тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. После этого прибавляют 3 мл крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив титрование несколько раз, находят среднее из сходящихся отсчетов, и вычисляют концентрацию раствора сульфата меди и массу меди в 100 мл анализируемого раствора, учитывая, что молярная масса эквивалентов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна 249,7 г/моль, а меди — 63,54 г/моль. Если для определения взять навеску медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , то можно вычислить также содержание меди в процентах и рассчитать относительную ошибку.

### Работа 20.10.2. Определение содержания меди в хлорокиси меди(II)

Хлорокись меди(II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — фунгицид и выпускается в виде смачивающегося порошка для опрыскивания растений. Он практически нерастворим в воде, но легко растворяется в серной, хлороводородной и азотной кислотах. Иодометрическое определение содержания меди в хлорокиси меди принципиально не отличается от определения меди в растворе ее сульфата. Различия состоят только в технике определения.

**Ход определения.** Навеску хлорокиси меди(II) около 0,2 г, взятую на аналитических весах, переносят в коническую колбу, приливают

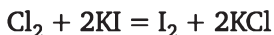
200 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, добавляют 1 г иодида калия и 20 мл 40 %-ной уксусной кислоты. Перемешивают содержимое колбы, накрывают часовым стеклом и оставляют на 10 мин для завершения реакции. Побуревшую от выделившегося иода смесь титруют из бюретки 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Затем приливают 3 мл крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив определение несколько раз, находят среднее из сходящихся отсчетов титрования. Вычисляют массовую долю (%) меди в хлорокиси меди(II) по формуле

$$\omega(\text{Cu}) = V \cdot 100 \cdot 0,006357 / m,$$

где  $V$  — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование;  $m$  — навеска хлорокиси меди(II); 0,006357 — коэффициент для пересчета результатов титрования иода на медь.

### Работа 20.10.3. Определение содержания свободного хлора в воде

Определение основано на свойстве хлора вытеснять эквивалентное количество свободного иода из иодидов:



По расходу раствора тиосульфата натрия на титрование иода легко вычислить содержание свободного хлора в воде.

**Ход определения.** Переносят пипеткой 20 мл водопроводной воды в коническую колбу, прибавляют 15 мл 10 %-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Добавляют 1 мл крахмала и синий раствор дотитровывают до обесцвечивания от одной избыточной капли тиосульфата натрия. Титрование повторяют несколько раз и находят среднее из сходящихся отсчетов. Содержание хлора (в г на 1 л воды) вычисляют по формуле

$$m = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}) \cdot V \cdot 50,$$

где  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl})$  — титр раствора тиосульфата натрия по хлору, г/мл;  $V$  — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; 50 — коэффициент для пересчета на 1 л воды.

## 20.11. Значение окислительно-восстановительного титрования в сельскохозяйственном анализе

В агрохимии, селекции, зоотехнии, ветеринарии окислительно-восстановительное титрование применяется для определения плодородия и биологической активности почв, основных биокomпонентов в растениях и кормах (жиры, витамины, ферменты), биохимическом анализе.

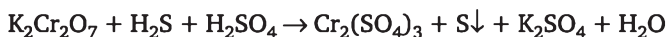
Например:

- содержание гумуса в почве определяют методом обратного дихроматометрического титрования, используя в качестве титранта соль Мора (метод И. В. Тюрина);
- активность окислительно-восстановительного фермента каталазы определяют методом перманганатометрического титрования, аскорбинатоксидазы — с использованием иодатометрии;
- содержание непредельных жирных кислот (иодное число) в растительном материале — методом иодометрии.

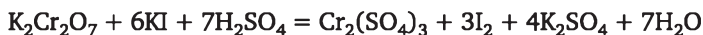
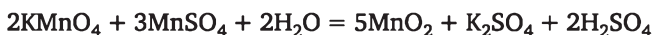
Данные этих анализов позволяют оценить агрохимические свойства и плодородие почв, влияние различных агротехнологий на их ферментативную активность; накопление витаминов, непредельных жирных кислот в кормах растительной и животноводческой продукции.

## Контрольные вопросы и задания

1. Как изменяется степень окисления элементов при окислении и восстановлении?
2. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.
3. Какое значение имеют редокс-потенциалы для управления реакциями окисления — восстановления?
4. Пользуясь ионно-электронным методом, подберите коэффициенты в уравнениях, протекающих по схемам:



5. Чему равны молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей в следующих реакциях:



6. Навеску  $\text{KMnO}_4$  1,8750 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  в растворе для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н.; б) 0,07122 н.

7. Навеску технического железного купороса 5,77 г растворили и довели объем раствора водой до 250 мл. На титрование 25,00 мл раствора пошло в среднем 19,34 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с титром 0,0031 г/мл. Вычислите массовую долю (%)  $\text{FeSO}_4$  в техническом продукте.

Ответ: 50,0 %.

8. К 20,00 мл раствора хлорида кальция прилили избыток раствора оксалата аммония, полученный осадок отфильтровали, промыли и обработали разбавленной серной кислотой:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Освободившуюся при этом щавелевую кислоту оттитровали 24,50 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите титр и молярную концентрацию эквивалентов раствора  $\text{CaCl}_2$ .

*Ответ:* 0,01359 г/мл и 0,1225 н.

9. На чем основано дихроматометрическое титрование восстановителей?

10. Чему равна молярная масса эквивалентов дихромата калия при взаимодействии его с железом(II)?

11. В чем преимущества и недостатки дихромата калия перед перманганатом калия?

12. Что такое редокс-индикаторы? Правила выбора их для ОВ-титрования.

13. Как проводят дихроматометрическое определение железа(II)? Какой индикатор при этом используется? Зачем к раствору прибавляют ортофосфорную кислоту?

14. Найдите массу навески дихромата калия для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора.

*Ответ:* 0,6129 г.

15. При анализе оксида железа неизвестного состава для приготовления 20 мл раствора взята навеска его 0,1000 г. Все железо было восстановлено до  $\text{Fe}^{2+}$  и затем оттитровано 0,0993 н. раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , которого израсходовано при этом 13,05 мл. Найдите массу железа и массовую долю его в оксиде.

*Ответ:* 0,07237; 72,37 %.

16. На чем основано иодометрическое определение восстановителей, окислителей и кислот?

17. Чему равна молярная масса эквивалентов тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с иодом?

18. Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при иодометрическом титровании.

19. К 25,00 мл раствора  $\text{H}_2\text{S}$  прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора иода. На последующее титрование избытка  $\text{I}_2$ , не вошедшего в реакцию, пошло 11,00 мл 0,02040 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Сколько граммов  $\text{H}_2\text{S}$  содержится в 1 л анализируемого раствора?

*Ответ:* 0,5150 г.

20. Для определения меди(II) методом косвенного титрования из 100 мл анализируемого раствора соли меди взяли 15 мл, прибавили раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и избыток раствора иодида калия. Выделившийся иод оттитровали 6 мл стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов, титр и массу меди(II) в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0200 моль/л; 0,001271 г/мл; 0,1271 г.

## Заключение

Быстрый технологический прогресс и возрастающее внимание общества к проблемам окружающей среды привели к резко выросшему числу химических анализов — 10 млрд в год. На аналитическую химию возложена огромная ответственность за будущее развитие цивилизации. Химик-аналитик, опираясь на прочные знания, просто обязан получать достоверные результаты, с тем чтобы их можно было использовать при решении реальных проблем общества.

В первой книге настоящего издания рассмотрены классические химические методы, отличающиеся большой точностью при анализе материалов на содержание основных компонентов.

Век нынешний предъявляет новые требования к аналитической химии: предел обнаружения компонентов в нанотехнологиях составляет  $10^{-9}$ — $10^{-15}$  г. Такую чувствительность могут обеспечить только самые современные физические и физико-химические методы анализа.

Аналитическая химия XXI в. характеризуется многими изменениями: расширение арсенала методов анализа, особенно в сторону физических и биологических; автоматизация и математизация анализа; создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; подход к решению задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах; появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа; дальнейшее расширение круга анализируемых объектов. В химическом анализе широко используют компьютеры, лазеры, лабораторные роботы.

Во второй книге «Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум», посвященной физико-химическим методам анализа, будут рассмотрены современные методы анализа, их роль в агроэкологическом мониторинге, развитии агрохимии, почвоведения, ветеринарии, зоотехнии и в целом рационального природопользования.

## Словарь понятий

**Адсорбент** — вещество, на поверхности которого идет поглощение (адсорбция) других веществ.

**Адсорбция** — концентрирование вещества на границе раздела фаз, например из газа или раствора на поверхности твердого тела или жидкости.

**Активность иона** ( $a$ , моль/л) — эффективная или условная концентрация его, соответственно которой он участвует в химических реакциях.

**Аликвота** — строго определенный объем анализируемого раствора, взятый для определения концентрации компонента методом титрования (или другим методом).

**Аналитическая реакция** — химическая реакция, сопровождаемая каким-нибудь внешним эффектом (изменение окраски, образование или растворение осадка, выделение газа), позволяющим обнаружить компоненты анализируемого вещества.

**Аналитическая химия** — наука о методах определения качественного и количественного состава веществ или их смесей.

**Аналитический сигнал** ( $y_i$ ) — проявление физических или химических свойств вещества, которые можно использовать для установления качественного состава анализируемого объекта или для количественной оценки содержащихся в нем компонентов.

**Аналитический реагент** — реактив, образующий с определяемым компонентом характерные продукты реакции (осадок, газ, окрашенные соединения) и используемый для его обнаружения в исследуемом веществе.

**Аргентометрия** — метод титриметрического анализа, основанный на применении стандартного раствора нитрата серебра в качестве осадителя.

**Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)** — метод анализа, основанный на измерении поглощения резонансного излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами, возникающем при пропускании излучения через слой атомного пара.

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС)** — метод элементного анализа по атомным спектрам резонансного излучения паров исследуемого вещества.

**Буферные растворы** — растворы с определенной концентрацией ионов водорода, незначительно меняющие рН при разбавлении, кон-



центрировании, а также при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи.

**Бюкс** — стаканчик с пришлифованной крышкой, используемый для хранения, взвешивания и высушивания веществ.

**Бюретка** — цилиндрический градуированный сосуд с краном или резиновым затвором, используемый для измерения объема реактива при титровании.

**Внутреннее пропускание ( $T$ )** — величина, равная отношению интенсивности прошедшего через поглощающий слой вещества светового потока ( $I$ ) к исходной интенсивности падающего света ( $I_0$ ).

**Внутрикомплексные соединения (хелаты)** — циклические комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом входит в один или одновременно в несколько циклов.

**Водородный показатель (pH)** — количественная характеристика кислотности водных растворов; численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) ионов водорода:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .

**Вольтамперометрия** — электрохимический метод анализа, основанный на определении зависимости между силой тока  $I$  в цепи электролитической ячейки и напряжением поляризации  $E$  при электролизе раствора или расплава анализируемого вещества.

**Воспроизводимость** результатов химического анализа — параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) измерений.

**Выборочная совокупность (выборка,  $n$ )** — реальное число результатов анализа одной и той же пробы, которое имеет исследователь.

**Гидролиз солей** — взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

**Гравиметрия** — методы количественного анализа, основанные на измерении массы веществ.

**Градуировочный график** — графическое выражение количественной связи концентрации отдельных компонентов анализируемого вещества с определенными физическими параметрами.

**Градус жесткости ( $^{\circ}\text{Ж}$ )** — российская единица измерения жесткости природной и питьевой воды, введенная в действие с 01.01.2005;  $1^{\circ}\text{Ж}$  соответствует содержанию в  $1 \text{ дм}^3$  воды  $20,04 \text{ мг}$  ионов кальция или  $12,16 \text{ мг}$  ионов магния.

**Декантация** — способ фильтрования, при котором отстоявшуюся жидкость осторожно сливают с осадка на фильтр, стараясь не взмутить осадок.

**Дентатность** — число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом.

**Диссоциация электролитическая** — распад растворенного вещества на ионы в результате сольватации его молекул молекулами растворителя.

**Дисперсия выборочной совокупности** ( $V$  или  $s^2$ , средняя квадратичная ошибка) — характеристика рассеяния результатов анализа относительно среднего ( $\bar{x}$ ):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1},$$

где  $x_i$  — отдельные значения измерений;  $n$  — число измерений.

**Диффузионный ток** ( $I_d$ ) — ток в электрохимической цепи, величина которого определяется скоростью диффузии к электроду реагирующих на нем ионов или молекул.

**Жесткость воды** — свойство природной воды, определяемое присутствием в ней растворенных солей кальция и магния; является одним из важнейших показателей качества воды.

**Закон Бугера — Ламберта — Бэра** (закон светопоглощения): растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии. Математическое выражение закона:  $D = \epsilon \cdot c \cdot l$ , где  $D$  — оптическая плотность;  $\epsilon$  — молярный показатель светопоглощения ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ );  $c$  — концентрация поглощающего вещества,  $\text{моль/л}$ ;  $l$  — толщина слоя поглощающего раствора,  $\text{см}$ .

**Закон эквивалентов в титриметрии:** в точке эквивалентности число эквивалентов титранта равно числу эквивалентов оттитрованного вещества. Математическое выражение закона (основное уравнение титриметрии);  $c_T \cdot V_T = c_x \cdot V_x$ , где  $c_T$  — молярная концентрация эквивалентов титранта,  $\text{моль/л}$ ;  $V_T$  — объем израсходованного титранта,  $\text{мл}$ ;  $c_x$  — молярная концентрация эквивалентов определяемого вещества,  $\text{моль/л}$ ;  $V_x$  — объем анализируемого раствора,  $\text{мл}$ .

**Индикаторы** — органические и неорганические вещества, позволяющие устанавливать конечную точку титрования (КТТ).

**Индикаторы адсорбционные** — вещества, в присутствии которых в КТТ по методу осаждения происходит изменение цвета осадка.

**Индикаторы кислотно-основные** (рН-индикаторы) — вещества, изменяющие окраску в зависимости от кислотности среды (рН); применяются для установления КТТ в кислотно-основном титровании и определения рН растворов.

**Индикаторы окислительно-восстановительные** (редокс-индикаторы) — вещества, реагирующие на изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора и применяемые для установления КТТ в титриметрии, основанной на реакциях окисления — восстановления.

**Индикаторная ошибка** — отклонение конечной точки титрования (КТТ), установленной по индикатору, от точки эквивалентности.

**Иодометрия** — метод титриметрического анализа, основанный на применении в качестве окислителя элементарного иода; в иодометрии

в качестве стандартных растворов используют раствор иода в иодиде калия (окислитель) и раствор тиосульфата натрия (восстановитель).

**Ионное произведение воды** (постоянная воды или константа автопротолиза) — величина, равная произведению концентраций (точнее активностей) ионов водорода и гидроксид-ионов в воде и водных растворах:  $K_w = 10^{-14}$  (при 22 °C).

**Качественный анализ** — раздел аналитической химии, изучающий методы обнаружения (идентификации) компонентов анализируемых веществ.

**Кислотная ошибка** — ошибка кислотно-основного титрования, вызываемая присутствием в титруемом растворе по окончании титрования нейтральных молекул недотитрованной слабой кислоты.

**Комплексонометрия** — метод титриметрического анализа, основанный на применении в качестве титрантов комплексонов, образующих прочные внутрикомплексные соединения с катионами металлов.

**Кондуктометрия** — совокупность электрохимических методов анализа и исследования веществ, основанных на измерении электрической проводимости электролитов.

**Конечная точка титрования (КТТ)** — момент окончания химической реакции в процессе титрования, устанавливаемый с помощью индикаторов или по резкому изменению физических параметров (потенциала, удельной электропроводности и др.).

**Константа равновесия** концентрационная ( $K_c$ ) — величина, выражающая для данной химической реакции соотношение между концентрациями веществ при равновесии и численно равная отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ.

**Коэффициент активности ионов ( $\gamma$ )** — переменный фактор, характеризующий силы взаимодействия между ионами в растворах сильных электролитов:  $\gamma = 1$  — взаимодействие отсутствует; при наличии взаимодействия между ионами  $\gamma < 1$ .

**Кривая титрования** — графический метод изображения процесса титрования, отражающий изменение определяемого параметра титруемого раствора (рН, концентрации, потенциала и др.) по мере приливания к нему титранта.

**Массовая доля компонента ( $\omega$ )** — способ выражения концентрации, равна отношению массы компонента к общей массе системы (раствора, смеси, сплава); единицы — процент (%), промиле (тысячная доля, ‰), миллионная доля (млн), миллиардная доля (млрд).

**Метод анализа** — краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества; принципы метода выражают количественную связь химического состава, концентрации отдельных компонентов с определенными физическими характеристиками вещества.

**Методика анализа** — подробное описание всех операций, условий выполнения анализа, обеспечивающих правильность и воспроизводимость результатов анализа данным методом.

**Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ** (абсорбционная спектроскопия) — метод исследования и анализа веществ, основанный на идентификации молекулярных спектров поглощения видимого, инфракрасного (ИК) и ультрафиолетового (УФ) излучения.

**Молярная концентрация** ( $c_v$ , моль/л) — отношение количества растворенного вещества (компонента) к объему раствора (системы).

**Молярная концентрация эквивалентов** ( $c_{эк}$ , моль/л) — отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора.

**Молярный показатель поглощения** ( $\epsilon$ , л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>) — светопоглощение растворенного вещества с единичной молярной концентрацией (1 моль/л) и толщиной поглощающего слоя 1 см; постоянная величина для данного вещества при строго определенной длине волны.

**Навеска** — масса вещества, подвергаемого исследованию, взятая для анализа; чем больше величина навески, тем выше относительная точность результатов анализа.

**Нейтрализация** (реакция нейтрализации) — химическая реакция между кислотой и основанием.

**Область перехода индикатора** — 1) интервал значений pH, в котором становится видимым переходный цвет кислотно-основного индикатора; 2) область изменения окислительно-восстановительного потенциала редокс-индикатора, в которой происходит изменение окраски.

**Обнаруживаемый минимум** ( $c_{min}$ , % или нг) — наименьшая концентрация определяемого компонента в пробе, которая может быть обнаружена данным методом.

**Оптическая плотность** ( $D$  или  $A$ ) — характеристика способности вещества поглощать свет в УФ и видимой областях спектра. Численно равна десятичному логарифму отношения исходной интенсивности падающего света ( $I_0$ ) к интенсивности прошедшего через слой поглощающего вещества ( $I$ ).

**Относительное стандартное отклонение** ( $s_r$ ) — характеристика воспроизводимости результатов химического анализа; величина, равная отношению стандартного отклонения ( $s$ ) к среднему арифметическому значению ( $\bar{x}$ ) полученных результатов анализа для выборки  $n$ .

**Ошибка анализа** (погрешность) — отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе.

**Ошибки систематические** — погрешности, вызываемые постоянно действующими причинами: недостатками метода анализа, методики определения, техническим несовершенством приборов, влиянием мешающих веществ (реактивная погрешность).

**Ошибки случайные** — погрешности, обусловленные случайными причинами на всех стадиях химического анализа.

**Перманганатометрия** — метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на применении в качестве титранта водного раствора перманганата калия.

**Погрешность абсолютная** — разность между найденным результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента в исследуемом веществе.

**Погрешность относительная (%)** — отношение абсолютной погрешности к истинному (или среднему) значению определяемого компонента в исследуемом веществе.

**Поляризация электродная** — разность между значениями электродных потенциалов при равновесии и при пропускании через электрод внешнего электрического тока.

**Потенциалоопределяющие ионы** — ионы, участвующие в электродной реакции, от активности которых в объеме раствора зависит величина обратимого электродного потенциала.

**Потенциометрия** — электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на определении зависимости между электродным потенциалом и концентрацией определяемых ионов в анализируемом электролите, т. е. на измерении ЭДС гальванической цепи.

**Пробоотбор** — отбор представительной части (генеральной пробы) испытуемой партии вещества, состав и свойства которой идентичны составу и свойствам этой партии.

**Произведение растворимости (ПР)** — произведение концентраций катионов и анионов в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

**Протолитическая теория кислот и оснований** — теория Бренстеда — Лоури, согласно которой кислотой называют соединение, способное отдавать протон, основанием — способное присоединять его.

**Раствор стандартный (рабочий, титрованный, титрант)** — раствор реактива точно известной концентрации.

**Раствор стандартный первичный (приготовленный)** — стандартный раствор, приготовленный поточной навеске исходного вещества. Исходными называют вещества, которые можно легко получить в чистом виде, их состав отвечает точно определенной химической формуле и не изменяется в процессе хранения.

**Раствор стандартный вторичный (установленный, стандартизированный)** — раствор, точную концентрацию которого находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному исходному веществу путем титрования.

**Редокс-индикаторы** — индикаторы окислительно-восстановительного титрования, изменяющие свою окраску при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала титруемого раствора.

**Роданометрия (метод Фольгарда, тиоцианатометрия)** — титриметрический метод определения веществ, основанный на применении в качестве осадителя стандартного раствора роданида (тиоцианата) аммония или калия ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ ); используется для определения  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ .



**Спектральный анализ** (спектроскопия) — совокупность методов определения элементного и молекулярного состава веществ, основанных на изучении их спектров электромагнитного излучения.

**Спектрофотометрия** — методы качественного и количественного анализа, основанные на измерении интенсивности поглощения монохроматического излучения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра.

**Стандарт-титры** (фиксаналы) — приготовленные на химических заводах или в специальных лабораториях точные навески (или точные объемы растворов) химически чистых соединений, требуемых для приготовления стандартных растворов.

**Стандартный образец** — материал, состав и свойства которого надежно установлены в специальных лабораториях и официально удостоверяются.

**Степень диссоциации электролита** ( $\alpha$ ) — величина, характеризующая состояние равновесия в процессах диссоциации электролитов в гомогенных системах; равна отношению числа диссоциированных молекул к исходному числу молекул электролита.

**Степень оттитрованности** ( $f$ ) — величина, равная отношению количества вещества эквивалентов титранта, добавленного к количеству вещества эквивалентов титруемого раствора; при одинаковых концентрациях титранта и титруемого раствора равна отношению объема титранта, добавленного в данный момент к титруемому объему анализируемого раствора.

**Тигель** — фарфоровый, кварцевый или платиновый стаканчик, предназначенный для прокаливания осадков, озоления пробы.

**Титр** ( $T_n$ , г/мл) — масса растворенного вещества в 1 мл раствора.

**Титрант** — раствор реактива с точно известной концентрацией.

**Титриметрия** — совокупность методов количественного анализа, основанных на точном измерении объема титранта, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом анализируемого вещества.

**Титрование** — процесс постепенного добавления контролируемого объема титранта к исследуемому раствору.

**Точка эквивалентности** (ТЭ) — момент титрования, в котором количество вещества титранта строго эквивалентно количеству вещества определяемого компонента, т. е. момент окончания химической реакции между титрантом и определяемым компонентом.

**Точность анализа** — качественная характеристика анализа, отражающая близость результатов анализа к истинным значениям определяемого компонента.

**Уравнение Нернста** — уравнение, выражающее зависимость электродного потенциала от концентрации (активности) ионов электрохимической реакции:  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i$ , где  $\varphi$  — электродный потенциал, В;  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал, В;  $R$  — газовая постоянная;



$T$  — температура, К;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея;  $c_i$  — концентрация иона, моль/л.

**Фактор гравиметрический** (множитель,  $\Phi_g$ ) — величина, показывающая массу (г) определяемого компонента (вещества) в 1 г гравиметрической формы осадка.

**Фактор титриметрии** (аналитический множитель в титриметрии,  $F_T$ ) — фактор пересчета в титриметрии, равный отношению молярной массы эквивалентов определяемого компонента  $M_{\text{эк}}(B)$  к молярной массе эквивалентов титранта.

**Фильтрование** — процесс отделения жидкости от осадка.

**Фотоэлектроколориметрия** — вид молекулярно-абсорбционной спектроскопии, основанной на измерении интенсивности светопоглощения окрашенными растворами в видимой области спектра.

**Хроматография** — совокупность методов разделения, анализа и исследования веществ, основанных на различной способности веществ к сорбции, распределении их между двумя несмешивающимися фазами: неподвижная фаза — сорбент; подвижная — элюент.

**Хроматограмма** — графическое изображение разделения компонентов пробы в хроматографии.

**«Холостой» опыт** (контрольный) — повторение процедуры химического анализа (с теми же реактивами, приборами), но без анализируемого вещества, т. е. вместо анализируемой пробы берут такой же объем дистиллированной воды.

**Чувствительность метода анализа** (коэффициент чувствительности,  $H$ ) — величина, равная отношению изменения аналитического сигнала ( $y_i$ ) к изменению концентрации определяемого компонента ( $\Delta c$ ):  $H = \frac{\Delta y_i}{\Delta c}$  (представляет собой градуировочную функцию; чем больше угол наклона градуировочной кривой, тем выше чувствительность).

**Щелочная ошибка** титрования — ошибка, вызываемая присутствием в оттитрованном растворе (в КТТ) молекул недотитрованного слабого основания.

**Эквивалент химического элемента** — реальная или условная частица элемента, которая присоединяет или замещает один атом водорода или эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

**Эксикатор** — сосуд, предназначенный для хранения тиглей с осадками, бюксов с высушиваемой пробой для предотвращения поглощения влаги.

**Экстрагент** — вещество, избирательно извлекающее отдельные компоненты из жидких смесей (например, водных растворов) или из твердых материалов.

**Экстрагирование** — процесс извлечения одного или нескольких компонентов из исследуемой пробы с применением экстрагентов.

**Экстракт** — фаза экстрагента с извлеченным компонентом исследуемого вещества.

**Электрод** в электрохимии — материал (металлы, полупроводники), обладающий электронной проводимостью при погружении в раствор электролита: электрод первого рода — металлический; электрод второго рода — металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли и погруженный в раствор, содержащий анионы этой соли.

**Электрод индикаторный** — электрод гальванической цепи в электрохимических измерениях, потенциал которого количественно зависит от концентрации определяемых ионов.

**Электроды ионоселективные (мембранные)** — ионообменные электроды, состоящие из мембраны, проницаемой только для потенциалопределяющих ионов, и внутреннего приэлектродного раствора, содержащего эти ионы.

**Электрод сравнения** — электрод гальванической цепи, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов; его потенциал стабилен и воспроизводим.

**Электродный потенциал ( $\varphi$ , В)** — разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом.

**Электродный потенциал стандартный ( $\varphi^0$ , В)** — электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода при условиях: активности ионов в электролите равны 1 моль/л, внешнее давление равно 101 325 Па (1 атм), температура 298 К.

**Электролиты** (ионные проводники) — вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

## Приложение А

**1А. Значения коэффициентов Стьюдента ( $t_p$ ) при различных значениях доверительной вероятности ( $p$ ) и числа степеней свободы ( $f$ )**

$f(n - 1)$	Надежность ( $p$ )		$f(n - 1)$	Надежность ( $p$ )		$f(n - 1)$	Надежность ( $p$ )	
	0,90	0,95		0,90	0,95		0,90	0,95
1	6,31	12,71	5	2,01	2,57	9	1,83	2,26
2	2,92	4,30	6	1,94	2,42	10	1,81	2,23
3	2,35	3,18	7	1,90	2,32	20	1,73	2,09
4	2,13	2,78	8	1,86	2,31	30	1,70	2,04

**2А. Значения  $Q$ -критерия (доверительная вероятность 0,90)**

$n$	$Q$	$n$	$Q$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

**3А. Степень диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах (при  $T = 298$  К)**

Электролит и образующиеся при его диссоциации ионы	Степень диссоциации (в процентах)*	
	концентрация электролита, моль/л	
	1 н.	0,1 н.
1. Кислоты		
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	78	92
$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	—	92
$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	—	92
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	—	8,5
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	82	92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	51	58

Окончание таблицы

Электролит и образующиеся при его диссоциации ионы	Степень диссоциации (в процентах)*	
	концентрация электролита, моль/л	
	1 н.	0,1 н.
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	—	0,07
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	—	0,17
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,4	1,3
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	—	27
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	—	34
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	—	0,01
2. Основания		
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	73	91
$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	77	91
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	69	77
$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,4	1,34
3. Соли		
$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	67	84
$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	75	86
$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	—	85
$\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	—	81
$\text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	64	83
$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	53	71,0
$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	40
$\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	53	79
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	45	69
$\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	—	76,5
$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	44,9
$\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	—	73
$\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	40

\* Для многоосновных кислот и многокислотных оснований приведенные цифры относятся к первой ступени диссоциации.

**4А. Коэффициенты активности электролитов в водных растворах ( $T = 298 \text{ K}$ )**

Электролит	Концентрация электролита, моль/л			
	0,1 н.	0,5 н.	1 н.	2 н.
$\text{AgNO}_3$	0,734	0,533	0,429	0,316
$\text{BaCl}_2$	0,508	0,405	0,401	—
$\text{CaCl}_2$	0,518	0,451	0,500	0,792
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,488	0,365	0,338	0,347
$\text{HCl}$	0,796	0,759	0,809	1,0
$\text{HNO}_3$	0,791	0,722	0,724	0,781
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,266	0,156	0,132	0,127
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,352	0,366	0,420	0,499
$\text{KCl}$	0,770	0,652	0,604	0,573
$\text{KNO}_3$	0,739	0,548	0,443	0,333
$\text{KOH}$	0,776	0,713	0,735	0,863
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,465	0,311	0,261	0,232
$\text{NaCl}$	0,778	0,683	0,657	0,668
$\text{NaOH}$	0,764	0,691	0,677	0,707
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,770	0,650	0,603	0,570

**5А. Истинные термодинамические константы ионизации в водных растворах некоторых кислот и оснований ( $K_{\text{к}}$  — константа кислотности,  $K_{\text{о}}$  — константа основности,  $K_1$  — константа диссоциации по первой ступени,  $K_2$  — константа диссоциации по второй ступени и т. д.) ( $T = 298 \text{ K}$ )**

Константы диссоциации слабых кислот			
Кислота	Формула	$K_{\text{к}}$	$\text{p}K_{\text{к}} = -\lg K_{\text{к}}$
Азотистая	$\text{HNO}_3$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Тетраборная	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Муравьиная	$\text{НСООН}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Константы диссоциации слабых оснований			
Основание	Формула	$K_0$	$pK_0 = -\lg K_0$
Аммиак	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

**6А. Произведения растворимости малорастворимых в воде электролитов ( $T = 298 \text{ K}$ )**

Вещество	ПР	$-\lg \text{ПР}$	Вещество	ПР	$-\lg \text{ПР}$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,00	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	$9 \cdot 10^{-17}$	16,05
$\text{AgBr}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,20	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
$\text{AgBrO}_3$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
$\text{AgCH}_3\text{COO}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	12,40	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
$\text{AgCN}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	14,15	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$4,5 \cdot 10^{-29}$	28,35
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09	$\text{HgO}$	$3 \cdot 10^{-26}$	25,5
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,96	$\text{HgS}$ (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74	$\text{Hg}_2\text{S}$	$1 \cdot 10^{-47*}$	47,0
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40	$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$6 \cdot 10^{-7*}$	6,2
$\text{AgI}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	15,96	$\text{KClO}_4$	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0
$\text{Ag}_2\text{O}^*$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	7,80	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	20,00	$\text{KIO}_4$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	3,08
$\text{Ag}_2\text{S}$	$6,0 \cdot 10^{-50}$	49,20	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	$4 \cdot 10^{-5}$	4,96
$\text{AgSCN}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97	$\text{La}(\text{OH})_3$	$2 \cdot 10^{-19}$	18,7
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00	$\text{LiF}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	2,42
$\text{AuBr}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	16,30	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
$\text{AuBr}_3$	$4,0 \cdot 10^{-36}$	35,40	$\text{MgCO}_3$	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
$\text{AuCl}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,70	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,07
$\text{AuCl}_3$	$3,0 \cdot 10^{-25}$	24,50	$\text{MgF}_2$	$7 \cdot 10^{-9}$	8,2



Продолжение таблицы

Вещество	ПР	-lgПР	Вещество	ПР	-lgПР
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	22,80	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
AuI <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-46}$	46,00	Mg(OH) <sub>2</sub>	$(2 \div 0,6) \cdot 10^{-11*}$	9,2—10,7
BaCO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,30	MnCO <sub>3</sub>	$10^{-11}$	11
Ba <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-13}$	12,7
BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,80	MnS (розо- вый)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
BaF <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	$9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	$6,5 \cdot 10^{-10}$	9,19	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97	NaIO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
BeCO <sub>3</sub>	$10^{-3}$	3	Na[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	$7 \cdot 10^{-8}$	7,4
Be(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,2	Ni(CN) <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-23}$	22,5
Bi(OH) <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-32}$	21,5	NiCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,89
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$10^{-72}$	72	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-8}$	9,4
CaCO <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3	Ni(OH) <sub>2</sub>	$10^{-15} \div 10^{-18*}$	18
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7	NiS(α)	$10^{-19}$	19
CaCrO <sub>4</sub>	$7 \cdot 10^{-4}$	3,2	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
CaF <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-11}$	10,4	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,12
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$7 \cdot 10^{-7}$	6,2	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-66}$	5,26	PbCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	$10^{-29}$	29	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$10^{-5}$	5	PbF <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,50
CdCO <sub>3</sub>	$5,2 \cdot 10^{-12}$	11,28	PbI <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-9}$	8,1
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,82	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-43}$	42,1
Cd(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-14*}$	13,7 : : 14,2	PbS	$10^{-27}$	27
Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2,5 \cdot 10^{-29}$	28,60	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
CoCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-13}$	12,84	Rb <sub>2</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	$1,5 \cdot 10^{-15}$	14,82
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{-8}$	7,2	Rb <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	$9 \cdot 10^{-8}$	7,2
Co(OH) <sub>2</sub> (розо- вый)	$(2 \div 0,2) \times$ $\times 10^{-15} *$	$14,5 \div$ 15,7	Sb(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-42}$	41,4
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,7 \cdot 10^{-31}$	30,18	Sc(OH) <sub>3</sub>	$10^{-27}$	27
CsClO <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4	SnI <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0
Cs <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	$3 \cdot 10^{-4}$	7,5	Sn(OH) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-27}$	26,2
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	8,28	Sn(OH) <sub>4</sub>	$10^{-56}$	56

Окончание таблицы

Вещество	ПР	-lgПР	Вещество	ПР	-lgПР
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	19,49	SnS	$10^{-26}$	26
CuCO <sub>3</sub>	$2,4 \cdot 10^{-10}$	9,62	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	$5,6 \cdot 10^{-8}$	7,25
CuCl	$1 \cdot 10^{-6}$	6,0	SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
CuI	$1 \cdot 10^{-12}$	12,0	SrF <sub>2</sub>	$2,8 \cdot 10^{-9}$	8,55
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,65	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,73	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-}$	6,49
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	35,2	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Cu <sub>2</sub> S	$10^{-48}$	48	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,76
FeCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$9,8 \cdot 10^{-13}$	12,01
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7	TlI	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,44
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-15}$	15,0	Tl <sub>2</sub> S	$5 \cdot 10^{-21}$	20,3
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	37,42	VO(OH) <sub>2</sub>	$7,4 \cdot 10^{-23}$	22,13
FePO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89	ZnCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,82
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
GeS	$3 \cdot 10^{-35}$	34,5	Zn(OH) <sub>2</sub>	$10^{-17}$	8,82
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,2 \cdot 10^{-23}$	22,28	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80

\* В зависимости от времени старения осадка.

#### 7 А. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах (T = 298 К)

Элемент	Электродный процесс	$\varphi^0$ , В
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 1e^- = \text{Be}$	-1,847
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
Золото	$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	1,401
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Калий	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	0,330

Окончание таблицы

Элемент	Электродный процесс	$\varphi^0$ , В
Литий	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
Медь	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$	0,337
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
Серебро	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	0,763

**8А. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы по отношению к нормальному водородному электроду ( $T = 298 \text{ K}$ )**

Уравнение реакции	$\varphi^0$ , В
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e^-$	+1,45
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2e^-$	-0,49
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- - 2e^-$	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^- - 6e^-$	+0,63
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6e^-$	+1,33
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} - e^-$	+0,77
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - e^-$	+0,356
$2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 - 2e^-$	$\pm 0,000$
$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- - 2e^-$	+0,536
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e^-$	+1,08
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ - e^-$	+0,15
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 3e^-$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5e^-$	+1,51
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^- - 2e^-$	+0,01
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+0,94
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+1,77
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+1,45
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^-$	+0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e^-$	+0,09
$\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} - 2e^-$	+0,15

**9А. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов (T = 298 К)**

Комплекс	$K_H$	Комплекс	$K_H$
$[AgBr_4]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[AgCl_4]^{3-}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$[FeEdta]^{2-}$	$3,54 \cdot 10^{-15}$
$[AgEdta]^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$[FeEdta]^-$	$8,0 \cdot 10^{-26}$
$[AgNH_3]^+$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$[FeF_2]^+$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[FeHPO_4]^+$	$4,44 \cdot 10^{-10}$
$[Ag(SCN)_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(Ssal)_3]^{6-}$	$7,59 \cdot 10^{-33}$
$[AlEdta]^-$	$7,4 \cdot 10^{-17}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[AlF_6]^{3-}$	$1,44 \cdot 10^{-20}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[BaEdta]^{2-}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$[HgEdta]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$
$[CaEdta]^{2-}$	$2,58 \cdot 10^{-11}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[CdBr_4]^-$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-18}$
$[CdCl_4]^2$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[MgEdta]^{2-}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$
$[CdCl_6]^{4-}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$[MnEdta]^{2-}$	$3,4 \cdot 10^{-14}$
$[CdEdta]^{2-}$	$3,3 \cdot 10^{-17}$	$[NiEdta]^{2-}$	$3,54 \cdot 10^{-19}$
$[CdI_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[PbCl_4]^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
$[CoEdta]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$	$[PbEdta]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-19}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[ZnEdta]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-16}$
$[CuEdta]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$[ZnF_3]^+$	$1,2 \cdot 10^{-22}$

Edta — этилендиаминтетраацетат-ион

Ssal — сульфосалицилат-ион

**10А. Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 293 К), г/см<sup>3</sup>**

Массовая доля, %	$H_2SO_4$	$HNO_3$	HCl	KOH	NaOH	$NH_3$
2	1,012	1,009	1,008	1,016	0,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,035	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,052	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,037	1,071	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,048	1,090	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,110	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,068	1,128	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,147	1,175	0,936

*Продолжение таблицы*

Массовая доля, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
18	1,124	1,103	1,087	1,167	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,187	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,107	1,206	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,118	1,226	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,128	1,246	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,137	1,267	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,148	1,288	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,158	1,310	1,349	0,886
34	1,252	1,207	1,168	1,331	1,370	0,880
36	1,268	1,221	1,179	1,352	1,390	—
38	1,286	1,233	1,189	1,374	1,410	—
40	1,303	1,246	1,198	1,396	1,430	—
42	1,321	1,259	—	1,417	1,449	—
44	1,338	1,272	—	1,441	1,469	—
46	1,357	1,285	—	1,464	1,487	—
48	1,376	1,298	—	1,488	1,507	—
50	1,395	1,310	—	1,511	1,525	—
52	1,415	1,322	—	1,534	—	—
54	1,435	1,334	—	—	—	—
56	1,456	1,345	—	—	—	—
58	1,477	1,356	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
62	1,520	1,377	—	—	—	—
64	1,542	1,387	—	—	—	—
66	1,565	1,396	—	—	—	—
68	1,587	1,405	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
72	1,634	1,422	—	—	—	—
74	1,657	1,430	—	—	—	—
76	1,681	1,438	—	—	—	—
78	1,704	1,445	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—

*Окончание таблицы*

Массовая доля, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
82	1,749	1,459	—	—	—	—
84	1,769	1,463	—	—	—	—
86	1,787	1,472	—	—	—	—
88	1,802	1,477	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
92	1,824	1,487	—	—	—	—
94	1,832	1,491	—	—	—	—
96	1,835	1,497	—	—	—	—
98	1,837	1,505	—	—	—	—
100	1,831	1,513	—	—	—	—



## Приложение Б

### 1Б. Приготовление реактивов для качественного анализа

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
<i>Растворы кислот</i>		
Азотная кислота, 6 н.	$\text{HNO}_3$	385 мл концентрированной $\text{HNO}_3$ (пл. 1,42 г/см <sup>3</sup> ) разбавляют водой до 1 л
Винная кислота, 2 н.	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	150 г кислоты растворяют в воде и доводят объем до 1 л
Серная кислота, 2 н.	$\text{H}_2\text{SO}_4$	К 945 мл воды медленно (при перемешивании) прибавляют 55 мл концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$ (пл. 1,84 г/см <sup>3</sup> )
Хлороводородная кислота, 2 н.	$\text{HCl}$	Смешивают 167 мл концентрированной $\text{HCl}$ (пл. 1,19 г/см <sup>3</sup> ) с 836 мл воды
Уксусная кислота, 2 н.	$\text{HCH}_3\text{COO}$	Смешивают 116 мл концентрированной уксусной кислоты с 884 мл воды
<i>Растворы щелочей</i>		
Гидроксид аммония, 2 н.	$\text{NH}_4\text{OH}$	Смешивают 133 мл концентрированного $\text{NH}_4\text{OH}$ (пл. 0,9 г/см <sup>3</sup> ) с 687 мл воды
Гидроксид бария, 0,04 н.	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Готовят насыщенный водный раствор, который содержит 72 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в 1 л
Гидроксид калия, 2 н.	$\text{KOH}$	112 г $\text{KOH}$ растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Гидроксид натрия, 2 н.	$\text{NaOH}$	80 г $\text{NaOH}$ растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Гидроксид кальция, 0,05 н.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Готовят насыщенный водный раствор, который содержит 1,3 г $\text{CaO}$ в 1 л

Продолжение таблицы

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
<i>Специальные реактивы</i>		
Аммония ацетат	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Смешивают равные объемы 4 н. уксусной кислоты и 4 н. раствора аммиака или 300 г ацетата аммония растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Аммония карбонат	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96 г растертого в порошок $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворяют в 1 л 2 н. раствора гидроксида аммония
Аммония сульфат	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворяют в 100 мл горячей воды и по охлаждению фильтруют
Аммония сульфид (бесцветный)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	200 мл концентрированного раствора аммиака насыщают сероводородом до тех пор, пока не прекратится поглощение газа; затем прибавляют еще 200 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют водой до 1 л
Бромная вода	$\text{Br}_2$	К 3 мл брома прибавляют 3 г NaBr, разбавляют водой до 1 л и тщательно взбалтывают
Диметилдиоксим (реактив Чугаева)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	1,2 г диметилдиоксима растворяют в 10 мл 96 %-ного спирта
Дифениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$	0,5 г дифениламина растворяют в 100 мл концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$
Железа(II) сульфат	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	139 г $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смачивают 50 мл 5 н. раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ и разбавляют водой до 1 л
Иодная вода	$\text{I}_2$	5 г иода и 15 г KI растворяют в возможно малом количестве воды; после растворения иода разбавляют водой до 1 л

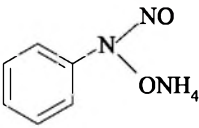
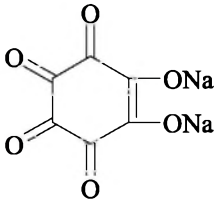
Продолжение таблицы

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Калия гексагидроксостибат	$K[Sb(OH)_6]$	22 г $K[Sb(OH)_6]$ растворяют в 1 л горячей воды; кипятят 2 мин; по охлаждении прибавляют 35 мл 6 н. раствора KOH; дают постоять сутки и фильтруют
Крахмал (крахмальный клейстер)		2,5 г растворимого крахмала смачивают 5 мл воды и образовавшуюся кашицу вливают в 1 л кипящей воды; кипятят 1—2 мин; по охлаждении прибавляют 5 капель толуола
Куркума, экстракт		4 г порошка куркумы настаивают 4 ч в 20 мл холодной дистиллированной воды; высушивают при температуре ниже 100 °С; сухой остаток настаивают несколько дней со 100 мл 95 %-ного спирта и фильтруют
Магнезиальная смесь	$Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + NH_4OH$	240 г нитрата аммония и 130 г нитрата магния растворяют в воде, прибавляют 150 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют водой до 1 л
Молибденовая жидкость	$(NH_4)_2MoO_7 \cdot 4H_2O + HNO_3 + NH_4NO_3$	150 г молибдата аммония растворяют в 1 л воды; полученный раствор медленно, непрерывно перемешивая, приливают к смеси 500 мл концентрированной $HNO_3$ (пл. 1,4 г/см <sup>3</sup> ) и 500 мл воды, в которых растворено 300 г нитрата аммония
Натрия кобальтинитрит	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	23 г нитрита натрия растворяют в 50 мл воды, прибавляют 3 г нитрата кобальта и затем 20 мл 5 н. раствора уксусной кислоты; разбавляют водой до 100 мл, дают постоять до следующего дня, фильтруют или декантируют; реактив при долгом хранении портится

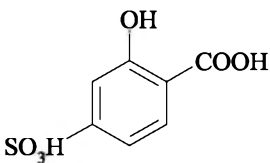
Продолжение таблицы

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Натрия нитро-пруссид	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	3 г нитропруссида натрия растворяют в 100 мл воды
Несслера реактив	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	50 г KI растворяют в 50 мл воды; к полученному раствору постепенно прибавляют насыщенный раствор $\text{HgCl}_2$ (6 г $\text{HgCl}_2$ в 100 мл воды) до появления устойчивого осадка $\text{HgI}_2$ ; затем прибавляют 200 мл 6 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 500 мл; хранят в темном месте
$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол (реактив Ильинского)	$\text{ONC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	18 г $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола прибавляют к 1 л 50 %-ной уксусной кислоты; дают постоять некоторое время и осторожно декантируют
Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	2,5 г оксихинолина растворяют в 100 мл 6 %-ной уксусной кислоты
Олова(II) хлорид	$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	56,4 г $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 8,5 мл концентрированной HCl; если жидкость непрозрачная, ей дают постоять до следующего дня, а затем разбавляют водой до 1 л и прибавляют несколько кусочков металлического олова
Реактив Грисса — смесь растворов сульфаниловой кислоты и $\alpha$ -нафтиламина	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}^+ + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	Готовят два раствора: 1) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 2 н. уксусной кислоты; 2) 0,22 г $\alpha$ -нафтиламина растворяют при нагревании в 200 мл воды и к бесцветному раствору прибавляют 150 мл 2 н. уксусной кислоты; смешивают оба раствора и хранят в темном месте.
Фуксин		Растворяют в 100 мл воды 0,1 г фуксина.

Продолжение таблицы

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Цинк-уранил-ацетат	$Zn(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_8$	К 55 мл воды прибавляют 10 г ацетата уранила, 30 г ацетата цинка, 9 мл 6 н. раствора уксусной кислоты; нагревают до растворения, разбавляют водой до 100 мл, дают постоять 24 ч и фильтруют
Органические реактивы		
Ализарин красный S	$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3$	0,25 г ализарина растворяют в 100 мл воды
Алюминон С	$C(C_6H_3)_3(COONH_4)_3O(OH)_2$	78 г ацетата аммония, 54 г хлорида аммония, 80 мл 0,1 %-ного водного раствора алюминона и 60 мл соляной кислоты (1 : 1) разбавляют водой до 1 л
Анилин	$C_6H_5NH_2$	1 мл анилина растворяют в 40 мл воды
Бензидин	$C_{12}H_8(NH_2)_2$	2 г бензидина растворяют в 100 мл 95 %-ного спирта
Дитизон	$C_6H_5(NH_2)SCN_2C_6H_5$	0,005 г дитизона растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода или хлороформа; хранят в темной банке в эксикаторе над 1 %-ной $H_2SO_4$ ; реактив годен 3—4 дня
Дифенилкарбазид	$(C_6H_5NHNH)_2CO$	0,1 г дифенилкарбазида растворяют в 100 мл 96 %-ного спирта
Дифенилкарбазон	$C_6H_5N=NCONHNHC_6H_5$	0,5 г дифенилкарбазона растворяют в 100 мл 95 %-ного раствора спирта
Купферон		6 г купферона растворяют в 100 мл воды
Родизонат натрия		0,02 г родизоната натрия растворяют в 100 мл воды

Окончание таблицы

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Рубеановодородная кислота	$\begin{array}{c} \text{HN}=\text{C}-\text{C}=\text{NH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$	0,5 г рубеановодородной кислоты растворяют в 100 мл 95 %-ного спирта
Сульфосалициловая кислота		10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 90 мл воды
Флуоресцеин	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{OH})_2$	0,25 г флуоресцеина растворяют в 100 мл 80 %-ного спирта
Щавелевая кислота, 2 н.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126 г щавелевой кислоты растворяют в горячей воде, охлаждают раствор и разбавляют водой до 1 л

## 2Б. Приготовление кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал pH	Окраска		Способ приготовления
		кислотной формы	щелочной формы	
Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %	3,1—4,4	Розовая	Оранжево-желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Метиловый красный, раствор с массовой долей 0,1 %	4,4—6,2	Красная	Желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола
Лакмус (азолитмин), раствор с массовой долей 0,5 %	5,0—8,0	Красная	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,1 %	8,0—10,0	Бесцветная	Малиновая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола
Феноловый красный, раствор с массовой долей 0,1 %	6,8—8,0	Желтая	Красная	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25 %
Тимолфталеин, раствор с массовой долей 0,5 %	9,3—10,5	Бесцветная	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл этанола



Окончание таблицы

Индикатор	Интервал pH	Окраска		Способ приготовления
		кислотной формы	щелочной формы	
Универсальный индикатор (по Кольтофу)	2,0—10,0	—	—	Смешивают этанольные растворы индикаторов с массовой долей 0,1 % в следующих объемах: диметиламиноазобензола 15 мл; бромтимолового синего 20 мл; метилового красного 5 мл; фенолфталеина 20 мл; тимолфталеина 20 мл

### 35. Комплексометрические индикаторы

Индикатор	Определяемые катионы	Среда раствора, ΔpH	Изменение окраски в точке эквивалентности
Кальконкарбоновая кислота (кальцес)	Ca <sup>2+</sup>	12—12,5	Красновато-сиреневая → сине-голубая
Хромовый темносиний	Mg <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красная → синяя
	Zn <sup>2+</sup>	9,5—10,0	
	Ca <sup>2+</sup>	12	Красная → сине-фиолетовая
	Pb <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красно-фиолетовая → синяя
Эриохром черный Т (хромоген черный специальный ET-00)	Mg <sup>2+</sup>	9,5—10,0	Красно-фиолетовая → синяя
	Ca <sup>2+</sup>	9,5—10,0	
	Zn <sup>2+</sup>	6,8—10,0	
	Cd <sup>2+</sup>	6,8—11,5	Красная → синяя
	Pb <sup>2+</sup>	10,0	
	PЗЭ	8—9	
	Mn <sup>2+</sup>	8—10,0	
Ксиленоловый оранжевый	Mg <sup>2+</sup>	9,8—11,2	Красная → серая
	Ca <sup>2+</sup>	10,5	Сине-фиолетовая → серая
	Zn <sup>2+</sup>	5—6	
	Cd <sup>2+</sup>	5—6	

Окончание таблицы

Индикатор	Определяемые катионы	Среда раствора, ΔpH	Изменение окраски в точке эквивалентности
	P3Э	4,5—6	Розовая → желтая
	Bi <sup>3+</sup>	1,0—3,0	
	Pb <sup>2+</sup>	5—6	Красно-фиолетовая → желтая
	Fe <sup>3+</sup>	1—3	Сине-фиолетовая → желтая
Мурексид	Cu <sup>2+</sup>	4	Оранжевая → красная
	Mn <sup>2+</sup>	10	
	Ca <sup>2+</sup>	12—13	Красная → сине-фиолетовая
	Zn <sup>2+</sup>	6—6,3	
	Pb <sup>2+</sup>	6—6,5	Желтая → пурпурная
	Ni <sup>2+</sup>	8—11,5	
Пирокатехиновый фиолетовый	Cu <sup>2+</sup>	5—6,3	Синяя → желтая
	Mn <sup>2+</sup>	5,5	
	Fe <sup>2+</sup>	2—3	
	Co <sup>2+</sup>	3—6	
	Ni <sup>2+</sup>	2—3	Синяя → желто-зеленая
	Mg <sup>2+</sup>	6—7	
	Zn <sup>2+</sup>	9,3	
	Cd <sup>2+</sup>	9,3—10	Синяя → красно-пурпурная
	Bi <sup>3+</sup>	10	Синяя → красновато-пурпурная
	Fe <sup>3+</sup>	9,3	Синяя → красновато-фиолетовая
	Pb <sup>2+</sup>	10	

#### 45. Приготовление буферных растворов

Буферный раствор	Состав	pH	Способ приготовления
Аммонийный	NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	9,3	Смешивают равные объемы 0,1 М растворов гидроксида аммония и хлорида аммония
Ацетатный	CH <sub>3</sub> COOH + NaCH <sub>3</sub> COO	4,75	Смешивают равные объемы 0,1 М растворов ацетата натрия и уксусной кислоты
Формиатный	HCOOH + NaHCOO	3,7	2,8 г формиата натрия растворяют в 100 мл муравьиной кислоты с массовой долей 98 %

*Окончание таблицы*

Буферный раствор	Состав	pH	Способ приготовления
Ацетатно-аммонийный	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$	4,8	108 мл 98 % уксусной кислоты и 75 мл 25 % гидроксида аммония и довести водой до 1 л
Фосфатный № 1	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,86	4,539 г дигидрофосфата калия и 5,938 г двухводного гидрофосфата натрия растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Фосфатный № 2	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,2	2,542 г дигидрофосфата калия и 8,551 г двухводного гидрофосфата натрия растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Боратный	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,18	3,81 г буры растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Щавелево-кислый	$\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,68	2,802 г гидроксида калия и 12,410 г двухводной щавелевой кислоты растворяют в воде и разбавляют до 1 л

## Литература

### Основная

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т. 1 : пер. с англ. ; под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Мир АСТ, 2004. — 608 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т. 2 : пер. с англ. ; под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Мир АСТ, 2004. — 728 с.
3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для сред. проф. учеб. заведений : в 2 т. / Ю. М. Глубоков [и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. — 6-е изд. — М. : Изд. центр «Академия», 2010. — Т. 1. — 352 с.; Т. 2. — 416 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1 / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2009. — 320 с.
5. Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2009. — 384 с.
6. Вершинин, В. И. Основы аналитической химии / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. — М. : Изд. центр «Академия», 2011. — 448 с.
7. Золотов, Ю. А. Химический анализ для всех, всех, всех / Ю. А. Золотов. — М. : ГЕОС, 2012. — 232 с.
8. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ / А. П. Крешков. — М. : Госхимиздат, 1961. — 552 с.
9. Аналитическая химия : учебник для вузов. В 3 т. / под ред. Л. Н. Москвина. — М. : Изд. центр «Академия», 2008. — Т. 1. — 304 с.; Т. 2. — 576 с.; Т. 3. — 368 с.
10. Основы аналитической химии : учебник для вузов. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 2000. — 349 с.
11. Основы аналитической химии : учебник для вузов. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 2004. — 503 с.
12. Основы аналитической химии : учебник для вузов. В 2 кн. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд. центр «Академия», 2010. — Кн. 1. — 384 с.; Кн. 2. — 416 с.
13. Скуг, Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. — М. : Мир, 1979. — 479 с.

14. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. — 4-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2008. — 615 с.

15. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. — 4-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2008. — 545 с.

16. Цитович, И. К. Курс аналитической химии : учебник для сельхоз. вузов / И. К. Цитович. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Высшая школа, 1994. — 495 с.

## Дополнительная литература к отдельным главам

### Введение

1. Волков, В. А. Химики : биографический справочник / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. — Киев : Наукова думка, 1984. — 734 с.

2. Тезисы докладов второго съезда аналитиков России 23—27 сентября 2013 г.

### Глава 1

1. Кон, Р. Введение в химическую номенклатуру / Р. Кон, О. Дермер. — М. : Химия, 1983.

2. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — Т. 1, полутома 1, 2. — М. : ВИНТИ, 1979.

3. Степин, Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии / Б. Д. Степин. — М. : Высшая школа, 1990. — 96 с.

### Глава 2

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия : лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. — 3-е изд., стер. — М. : Дрофа, 2006. — 414 с.

2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2001. — 463 с.

### Глава 3

1. Александрова, Э. А. Тяжелые металлы в почвах и растениях и их аналитический контроль : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова, Н. А. Кошеленко, З. Н. Ткаченко. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2001. — 166 с.

2. Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки : учеб. пособие для вузов / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М. : Бином, 2003.

3. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль : учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 1. Объекты окружающей среды. Методы отбора и подготовки проб. Методы разделения и концентрирования /

под ред. Т. Н. Шеховцовой. — Краснодар : Типография «Арт-Офис», 2007. — 348с.

#### Глава 4

Гуляницкий, А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии : пер. с польск. / А. Гуляницкий. — М. : Мир, 1975. — 239 с.

#### Главы 5—7

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2001. — 743 с.

2. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений : учеб. пособие для вузов / А. А. Гринберг. — М. ; Л. : Химия, 1966. — 631 с.

3. Орлов, Д. С. Химия почв : учебник для вузов / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. — М. : Высшая школа, 2005. — 558 с.

4. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия : учебник для вузов / Р. А. Хмельницкий. — М. : Высшая школа, 1988. — 400 с.

#### Главы 8—13

1. Клячко, Ю. А. Курс химического качественного анализа : учеб. пособие для хим. вузов / Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. — М. : Госхимиздат, 1960. — 702 с.

2. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа: пер. с англ. / У. Кунце, Г. Шведт. — М. : Мир, 1997. — 424 с.

#### Главы 14—20

1. Задачник по количественному анализу / под ред. А. П. Мускина. — Л., Химия, 1972. — 376 с.

2. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие для вузов. В 4 кн. Кн. 1. Титриметрические методы анализа. — М. : КолосС, 2005. — 296 с.

3. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль : учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 2. Методы анализа объектов окружающей среды : учеб. пособие / под ред. Т. Н. Шеховцовой. — Краснодар : Типография «Арт-Офис», 2007. — 380 с.

4. Пискунов, А. С. Методы агрохимических исследований : учеб. пособие для вузов / А. С. Пискунов. — М. : КолосС, 2004. — 316 с.

5. Практикум по агрохимии : учебник для вузов / под ред. акад. В. Г. Минеева. — М. : Изд-во МГУ, 2001. — 585 с.

#### Энциклопедии. Справочники

1. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Мн. : Современная школа, 2005. — 608 с.

2. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989.

3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — Т. 1, полутома 1, 2. — М. : ВИНТИ, 1979.



4. *Перельман, В. И.* Краткий справочник химика / В. И. Перельман — М. ; Л. : Химия, 1964. — 620 с.
5. *Рабинович, В. А.* Краткий справочник химика / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978. — 392 с.
6. Краткая химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Советская энциклопедия, 1961 — Т. 1. — 1262 с.; 1963 — Т. 2. — 1086 с.; 1964 — Т. 3. — 1112 с.; 1965 — Т. 4. — 1182 с.; 1967 — Т. 5. — 1182 с.

## **Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия»**

1. Аналитическая химия : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
2. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
3. Неудачина, Л. К. Химия координационных соединений : учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
4. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
5. Подкорытов, А. Л. Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учеб. пособие для вузов / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
6. Цвет, М. С. Хроматографический адсорбционный анализ / М. С. Цвет. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
7. Электрохимические методы анализа. Лабораторный практикум : учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны**  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

*Учебное издание*

**Александрова Эльвира Александровна,  
Гайдукова Нина Георгиевна**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**

## **КНИГА 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

## **АНАЛИЗА**

**Учебник и практикум для вузов**

Формат 70×100 1/16.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 41,66

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)