

В. А. Полуэктова
Н. В. Дробницкая

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химические методы
анализа

Учебное пособие

Белгород
2017



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, Н. В. Дробницкая

ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Химические методы анализа

*Утверждено ученым советом университета
в качестве учебного пособия для студентов направления
18.03.01 – Химическая технология*

Белгород
2017

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

П53

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова

Г.И. Тарасова

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного
национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ»)

Л.А. Дейнека

Полуэктова, В. А.

П53 Основы аналитической химии. Химические методы анализа :
учеб. пособие / В. А. Полуэктова, Н. В. Дробницкая – Белгород:
Изд-во БГТУ, 2017. – 129 с.

В учебном пособии представлен теоретический материал по изучаемым разделам количественного и качественного химического анализа в лекционном курсе «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», а также материал для самостоятельного изучения.

Пособие подготовлено в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта высшего образования и предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 – Химическая технология.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия имеет огромное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы открыты с помощью этой науки. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Без анализа невозможен любой производственный процесс на современном производстве.

Количественный химический анализ является одним из основных разделов аналитической химии. Несмотря на то, что в настоящее время все более широкое применение получают физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа, значение классических химических методов анализа остается прежним. Это связано, прежде всего, с тем, что химические методы анализа просты в экспериментальном выполнении и обладают высокой точностью. Кроме того, использование инструментальных методов анализа требует калибровки измерительной аппаратуры, для чего используются стандартные вещества и растворы, точный состав которых определяется количественными химическими методами.

Для изучения аналитической химии имеется достаточно обширная литература, однако большой объем материала, перегруженного специфическими вопросами, затрудняет самостоятельное изучение этого предмета.

Настоящее пособие включает расширенный конспект лекций для изучения химических методов качественного и количественного анализа. Задача качественного анализа – обнаружение компонентов, содержащихся в анализируемом веществе. Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей сложного материала.

Пособие подготовлено для бакалавров очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 – Химическая технология.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Предмет и задачи аналитической химии

Аналитическая химия – наука о методах и средствах определения химического состава веществ и их смесей.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа, т.е. разработка методов анализа и их практическое выполнение. Эта наука имеет огромное значение в жизни. На ее основе создаются средства для химического анализа, и обеспечивается его осуществление. Без анализа невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса. Знание аналитической химии необходимо для развития медицины, биологии и техники, при изучении специальных дисциплин – почвоведения, агрономической химии, физиологии животных и растений, геологии, археологии и криминалистики. Любой технологический процесс на современном производстве начинается с анализа исходных материалов и заканчивается анализом готовой продукции, а контроль оптимального хода самого производственного процесса непосредственно осуществляется с помощью анализа

Заметно выросла роль аналитической химии и в связи с экологическими проблемами – больше внимания стали уделять состоянию окружающей среды и контролю над загрязнением в результате технологических выбросов вредных веществ в атмосферу и сточные воды. Во многих странах существует специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля уровня загрязнения объектов окружающей среды, которая контролирует состояние воздуха, почвы, речной и морской воды, а также атмосферных осадков.

Теоретические основы аналитической химии базируются на таких законах естествознания, как периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева, закон действующих масс, законы сохранения массы и постоянства состава веществ и др.

Аналитическая химия как наука тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, метрологией и другими науками. Она оказывает существенное влияние на их развитие. Так, например, получение чистых и сверхчистых веществ, составляющих основу многих отраслей современной техники, было бы невозможным без разработки соответствующих методов аналитического контроля.

Классификация методов анализа

Под *анализом* понимают метод исследования, основанный на разложении вещества на более простые составные части. Его противоположность – синтез, т.е. получение сложного вещества из более простых веществ. Синтез дополняет анализ, так как, опираясь на его результаты, можно полнее изучить исследуемое вещество.

Анализ вещества может проводиться с целью установления качественного или количественного состава. Задача *качественного анализа* – обнаружение компонентов или ионов, содержащихся в анализируемом веществе. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному определению, так как выбор метода количественного анализа зависит от качественного состава анализируемого вещества.

Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей анализируемого вещества. Он предназначен для определения количественного состава анализируемой пробы. Результаты количественного анализа обычно выражают в массовых долях – процентах. Методы количественного анализа делятся на три группы:

- *титриметрический или объемный метод*, основанный на измерении объемов растворов реактивов точно известной концентрации, израсходованных на реакцию;
- *гравиметрический или весовой анализ*, основанный на измерении массы определяемого вещества или массы его составных частей, выделенных в виде соответствующих соединений;
- *газовый волюмометрический анализ*, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов газовых смесей специальными поглотителями и точном измерении объема исходного газа и газа, после поглощения его отдельных компонентов.

По величине массы и объема проб методы количественного анализа делятся на следующие группы:

- *макрометод*, использующий навеску пробы массой 0,5-10,0 г и объемом 10-100 мл;
- *полумикрометод*, использующий навеску массой 0,05-0,5 г и объемом 1-10 мл;
- *микрометод*, использующий навеску массой 0,005-0,05 г и объемом 0,1-1,0 мл;
- *ультрамикрометод*, использующий навеску массой 10^{-6} – 10^{-7} г и объемом 10^{-3} – 10^{-4} мл.

Самым применяемым методом на практике является макрометод. К полумикроанализу прибегают в тех случаях, когда проба анализиру-

емого вещества имеет малую массу или объем. Остальные методы используются в специальных случаях, главным образом, при анализе органических и радиоактивных веществ. Методы, в которых используют 10^{-3} г и менее, применяют в анализе различных биологических проб, препаратов с высокой радиоактивностью, сильной токсичностью и др. В этом случае техника выполнения анализа более сложная, аналитические операции проводят с помощью специальных манипуляторов и зачастую под микроскопом.

Аналитическая химия пользуется многочисленными методами анализа – химическими, физическими и физико-химическими.

Химические методы основаны на аналитических реакциях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ; многие из них стали классическими. Они делятся на *гравиметрию* (весовой анализ) и *титриметрию* (объемный анализ), включающий метод нейтрализации или кислотно-основное титрование, методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия или оксидиметрия), методы осаждения и комплексообразования (наиболее распространено комплексонометрическое титрование).

В *физико-химических и физических методах анализа* определение основано на таких свойствах веществ, как интенсивность спектральных линий в эмиссионной спектроскопии, величина диффузного тока в полярографии, электропроводность в кондуктометрии, электродный потенциал в потенциометрии, количество электричества в кулонометрии и т.д.

Можно выделить также *биологические методы анализа*, основанные на методах, использующих для анализа продуктов жизнедеятельности человека, витаминов, гормонов и др.

При классификации *по свойству вещества* метод анализа обычно сохраняет название измеряемого свойства: весовой или гравиметрический – измеряется масса вещества, объемный или титриметрический – измеряется объем, фотометрический или спектрофотометрический – если определяется интенсивность окраски раствора и т. д.

Существуют и другие классификации аналитических методов – например, *по определенным классам веществ*: анализ металлов, анализ воды, газовый анализ, анализ силикатов и пр. Иногда в названии метода отмечается *целевая направленность анализа*: производственный, арбитражный анализ.

В современных методах аналитической химии широко используются оптические, электрические и другие измерительные приборы, а также регулирующая аппаратура, применяют также компьютеры и

математические методы. Наиболее точные и надежные методы анализа стандартизированы и закреплены в законодательном порядке, включены в официальные документы, регламентирующие требования к качеству продукции или материалов.

Следует четко определить понятия «метод» и «методика» анализа».

Метод – это совокупность принципов, положенных в основу анализа независимо от выбранного объекта или определяемого вещества. Выбирая метод анализа, нужно четко знать цель анализа и задачи, которые при этом необходимо решить, а также оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа. При выборе метода анализа учитывается примерное содержание определяемых компонентов и возможное наличие мешающих элементов, а также требуемая точность анализа и затраты времени на его проведение, возможность использования оборудования и другие обстоятельства, связанные с реальными условиями работы в лаборатории.

Методика – это подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта. В методику входит также описание операций отбора пробы и подготовки ее к анализу.

Основные операции анализа

При выборе метода анализа учитывается примерное содержание определяемых компонентов и возможное наличие мешающих элементов, требуемая точность анализа, затраты времени на его выполнение, возможности использования оборудования и приборов, а также другие обстоятельства, связанные с условиями работы в данной лаборатории. Обычно выбирают метод, который удовлетворяет требованиям точности, скорости и экономичности выполнения анализа. Независимо от выбранного метода анализа, основная схема аналитического определения остается одинаковой и сводится к общим операциям, осуществляемым в следующем порядке:

1. **Отбор пробы с ее усреднением и взятие навески.** Поступающая в лабораторию на анализ проба должна действительно отражать средний состав анализируемого материала, т.е. должна быть представительной. Газообразные или однородные жидкие вещества обычно однородны, а для твердых проб эту операцию выполнить гораздо труднее. Существуют специальные методики, включенные в соответствующие аналитические стандарты или специальные инструкции по отбору проб вещества из разных зон по всему объему анализируемого материала. Так как представительная проба имеет сравнительно большую

массу, ее измельчают на специальных мельницах и отбирают среднюю пробу методом квартования (пробу раскладывают в виде квадрата и после деления диагоналями на треугольники отбрасывают противоположные части, а две другие соединяют и т.д.) или с помощью автоматических пробоотборников. Полученная средняя проба массой от нескольких десятков грамм до 1 кг (в зависимости от вида материала) измельчается и после просеивания через специальное сито без остатка помещается в банку с притертой пробкой. Непосредственно перед взятием навески пробу дополнительно растирают в агатовой ступке. Из подготовленной средней пробы берут точную навеску для анализа на аналитических весах. Массу навески рассчитывают, исходя из ориентировочного содержания определяемого компонента в пробе и характера количественного определения.

2. **Разложение или растворение пробы.** Для растворения навески нерастворимого в воде твердого вещества применяют обработку пробы минеральными кислотами при нагревании на песчаной или водяной бане. Иногда для этих целей используют смесь кислот («царскую водку», состоящую из концентрированных хлористоводородной и азотной кислот) или смесь кислот и окислителя, например, пероксида водорода или брома. При разложении некоторых материалов, например, силикатов, огнеупоров и различных горных пород, для полного растворения пробы обработки растворителем бывает недостаточно. В этих случаях применяют сплавление с различными плавнями. В качестве щелочных плавней используют соединения щелочных металлов – карбонаты, бораты, гидроксиды, а в качестве кислотных плавней – гидросульфаты, пиросульфаты. Для усиления окисляющего действия плавня в него иногда вводят нитраты, хлораты или другие окислители. После сплавления масса легко растворяется в воде или в разбавленных минеральных кислотах.

3. **Выделение определяемого компонента.** Для выделения анализируемого компонента из сложной смеси используют различные методы разделения: химические методы, основанные на различной растворимости веществ, например, маскирование мешающих компонентов путем связывания их в комплексы (при этом определяемый компонент остается в растворе); физические и физико-химические методы: экстракция и ионный обмен, хроматография и электрохимические процессы. Предел обнаружения определяемого компонента можно существенно снизить в результате концентрирования микроколичеств.

4. **Количественное определение.** При количественном измерении определяют числовое значение какого либо свойства, связанного с

количеством или содержанием анализируемого компонента: в гравиметрическом анализе – масса высушенного и прокаленного осадка, в титриметрическом – объем раствора, израсходованного на реакцию с определяемым компонентом, в фотометрическом – интенсивность окраски раствора (оптическая плотность) и т.д. По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи затем рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе.

5. Расчет результатов анализа. Расчет результатов анализа основан на использовании обычно несложных формул, однако требует внимания, так как ошибка в расчете ведет к неправильному результату, так же как и неправильное или небрежное выполнение других операций определения. Кроме самого результата измерения, необходимо провести также расчет погрешности полученной величины, так как только в этом случае результат может быть достоверным.

Характеристики методов анализа

Погрешность анализа – это отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента; она может быть положительной и отрицательной. Обычно не ограничиваются единичным определением, а проводят несколько параллельных анализов для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

По способу вычисления погрешности подразделяют на *абсолютные* (равны разности среднего измерения и истинного значения определяемой величины) и *относительные*, которые могут быть выражены в долях или процентах.

По характеру причин, вызывающих погрешности, их делят на систематические, случайные и грубые или промахи. *Систематические* погрешности вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или же изменяются по постоянно действующему закону; они могут быть выявлены и устранены. *Случайные* погрешности появляются по неизвестным причинам и оцениваются методами математической статистики. *Промахи* обычно резко искажают результат анализа и вызваны обычно небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Правильность – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчете и методических погрешностей.

Воспроизводимость – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Ее можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

Стандартные образцы – образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определен с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. Их применяют для градуировки и проверки аналитических приборов и методов.

Точность анализа определяется суммой правильности и воспроизводимости. Точность часто характеризуют относительной погрешностью определения в массовых долях (процентах). Гравиметрический и титриметрические методы анализа достаточно точны, их погрешность составляет соответственно $0,05 \div 0,2$ и $0,1 \div 0,5$ %.

Предел обнаружения – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/см³; %).

Чувствительность – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

Избирательность, селективность – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

Экспрессность – быстрота проведения анализа, определяется задачами анализа. Например, при проведении хирургических операций или при конвертерной плавке стали анализ должен занимать лишь несколько минут. Существуют экспресс-методы, позволяющие проводить анализ очень быстро. Например, в методе ионометрии используют ион-селективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5-1 мин., а методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15-20 элементов за несколько секунд.

Стоимость анализа – входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы; особенно важна при проведении серийных и массовых анализов. Методы различны по стоимости аппаратного оформления. Наиболее дешевыми методами анализа являются титриметрия, гравиметрия и потенциометрия. Аппаратура большей стоимости используется в спектрофотометрии, вольтамперометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии, масс-спектропии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

Значащие цифры – все достоверно известные плюс первая из недостоверных цифр: при округлении остальные цифры отбрасывают. Для оценки достоверности результатов аналитических определений следует учитывать реальные возможности используемого метода или методики. Статистическими критериями при этом служат стандартное отклонение или доверительный интервал. При их отсутствии за недостоверность принимают величину ± 1 в последней значащей цифре. Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, то округление проводят в сторону большего или четного числа (к примеру, число 12,425 следует округлить до 12,42, а 12,475 – до 12,48). Нуль в цифрах может быть значащим и не значащим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат для указания места запятой в десятичной дроби. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,0025 две значащие цифры, а в числе 0,5007 – четыре. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

Аналитические реакции

Реакцию, используемую для аналитических целей, принято называть *аналитической реакцией*, а вещество, ее вызывающее – *реагентом*. В аналитической химии используют реакции, сопровождающиеся явными (или хорошо заметными) внешними эффектами. Это могут быть изменение цвета или интенсивности окраски раствора, образова-

ние или растворение осадка, выделение газа с определенным запахом или цветом и т.д.

В основе аналитических методов лежит получение и измерение *аналитического сигнала*, т.е. любого проявления химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитическим сигналом является среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента. В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала – масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т.д.

В качественном анализе различают три вида реакций:

- *реакции открытия (обнаружения)* тех или иных веществ, групп, ионов и т.д.;
- *реакции идентификации (подтверждения)* или проверки правильности открытия;
- *реакции осаждения (отделения)*, используемые в систематическом анализе для разделения групп ионов.

Способы выполнения аналитических реакций. Аналитические реакции по способу их выполнения делятся на «мокрые», которые проводятся в (водных) растворах, и «сухие», к которым относят:

- окрашивание пламени газовой горелки солями (обычно летучими хлоридами, карбонатами, нитратами) некоторых металлов в определенный цвет, например, Na^+ – желтый, K^+ – фиолетовый, Sr^{2+} – карминово-красный, Ba^{2+} – зеленый, Ca^{2+} – кирпично-красный;
- образование окрашенных перлов (стекол) при сплавлении, например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с солями металлов: Cr^{3+} – изумрудно-зеленые, Mn^{5+} – аметистово-фиолетовые;
- метод растирания, образования окрашенных соединений на фарфоровой пластинке, например, синего $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ при совместном растирании CoSO_4 и NH_4SCN .

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется образцом, или пробой. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода пробы в раствор проводят эле-

ментный анализ (определение общего содержания серы) или фазовый анализ (определение содержания серы в каждой фазе или в ее отдельных химических формах).

Условия выполнения реакции. Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определенные условия ее протекания (температура, pH раствора, концентрация) для того, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

Среда (кислая, нейтральная или щелочная) создается прибавлением к раствору кислоты, щелочи или буферного раствора; например, осадки, растворимые в кислотах, не образуются в кислой среде.

Температура должна быть соответствующей, так как осадки (например, PbCl_2) могут растворяться в горячем растворе; некоторые реакции идут на холоде, некоторые – при нагревании.

Концентрация должна быть достаточной, так как осадок образуется только из пересыщенного раствора, то есть когда его концентрация больше растворимости.

Классификация аналитических реакций.

1. *Групповые реакции:* один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так, для отделения группы ионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}) используют реакцию их с хлорид-ионами, при этом образуются белые осадки (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2).

2. *Избирательные (селективные) реакции.*

Пример: йодокрахмальная реакция. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штрмейер. Для этих целей используют органические реагенты.

Пример: диметилглиоксим + Ni^{2+} → образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно избирательные реакции сделать избирательными.

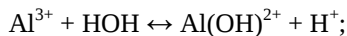
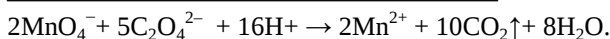
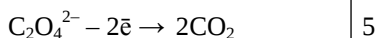
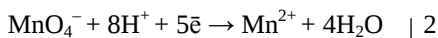
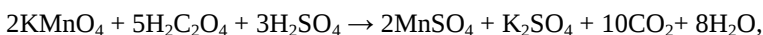
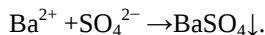
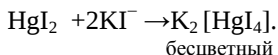
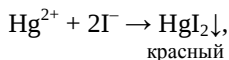
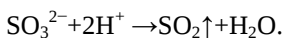
Пример: если реакции Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} + Cl^- проводить при нагревании, то PbCl_2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

3. *Реакции комплексообразования* используются для целей маскирования мешающих ионов.

Пример: для обнаружения ионов Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии ионов F^- . При этом



поэтому ионы Fe^{3+} закомплексованы и не мешают определению ионов Co^{2+} .

Реакции, используемые в аналитической химии1. *Гидролиз (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)*2. *Реакции окисления-восстановления*3. *Реакции комплексообразования*4. *Реакции осаждения***Сигналы методов качественного анализа.**1. *Образование или растворение осадка*2. *Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции)*3. *Выделение газа*4. *Реакции образования кристаллов строго определенной формы (микрорекристаллографические реакции).*

5. Реакции окрашивания пламени.

Ионные уравнения. При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с водными растворами кислот, оснований, солей, являющихся электролитами. Поэтому «мокрыми» реакциями открывают ионы, а не элементы или вещества.

Все реакции в (водных) растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций – *ионными уравнениями*.

В этих уравнениях в молекулярной форме записываются вещества, которые:

- мало ионизируют (НОН),
- малорастворимы (выпадают в осадок, $\text{BaSO}_4\downarrow$),
- являются газами ($\text{CO}_2\uparrow$),
- являются простыми веществами (O_2).

Например:

1. $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{НОН}$ – уравнение в молекулярной форме;

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{НОН}$ – уравнение в ионной форме, полное ионное уравнение;

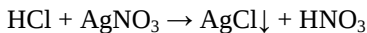
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{НОН}$ – сокращенное ионное уравнение.

2. $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{BaSO}_4\downarrow$;

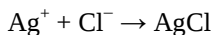
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{BaSO}_4\downarrow$;

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ – сокращенное ионное уравнение.

Для обнаружения Cl^- используют раствор AgNO_3 :



– образуется белый творожистый осадок. Данной реакцией открывают не элемент хлор вообще, а именно хлорид ион Cl^- . Она неэффективна, если хлор присутствует в ином виде, например, NaClO_3 или CHCl_3 . Также можно отметить, что реагентом является не AgNO_3 , а именно Ag^+ , а суть реакции выражается сокращенным ионным уравнением:



ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

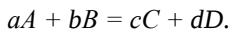
Г л а в а I. Химическое равновесие в гомогенных системах

**Закон действующих масс в аналитической химии.
Понятие активности**

Гомогенными называют такие системы, которые состоят из одной фазы, т.е. не имеют поверхностей раздела между частями системы с различными свойствами. Гомогенными системами являются растворы кислот, оснований, солей и других веществ, а также смеси растворимых друг в друге жидкостей.

Гетерогенные системы состоят из двух и более фаз, разделенных друг от друга поверхностями раздела. Так, система, состоящая из жидкости и осадка, образована двумя фазами: твердой (осадок) и жидкой (насыщенный раствор).

В общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой:



Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс**: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

где v_1 – скорость прямой реакции; k_1 – коэффициент пропорциональности, равный скорости прямой реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л; $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации исходных веществ A и B ; a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении данной реакции.

В результате обратной реакции образуются исходные вещества A и B ; в начальный момент скорость равна нулю. Скорость обратной реакции:

$$v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d.$$

Квадратные скобки означают равновесные концентрации, выраженные в моль/л.

Для обратимых реакций через определенное время наступает химическое равновесие:

$$v_1 = v_2 \quad \text{и} \quad k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d.$$

Так как величины k_1 и k_2 постоянны при данной температуре, то и их отношение — постоянная величина, которая называется **константой равновесия (K) химической реакции**:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Это уравнение является **следствием закона действующих масс**: отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, соответствующим их стехиометрическим коэффициентам, представляет собой постоянную величину, называемую константой равновесия.

Границы применимости закона действующих масс. Закон действующих масс и понятие химического равновесия применим только к неэлектролитам и слабым электролитам в разбавленных водных (или неводных) растворах. Слабые электролиты в концентрированных водных растворах и все сильные электролиты не подчиняются закону действующих масс (имеются отклонения, причины которых рассматриваются ниже). В приведенной выше формулировке закон действующих масс справедлив только для идеальных систем, в которых отсутствует межмолекулярное взаимодействие или оно незначительно, как, например, в разбавленных растворах слабых электролитов.

Константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации, называется *концентрационной константой* (или *условной, кажущейся*).

В реальных системах происходит как химическое, так и электростатическое взаимодействие; граница между ними условна: например, взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя имеет частично электростатическую, частично химическую природу. Для нейтральных молекул силы электростатического взаимодействия относительно невелики и проявляются лишь на малых расстояниях. Поэтому отклонения свойств растворов неэлектролитов от идеальности становятся заметными лишь при высоких концентрациях. Напротив, взаимодействие между ионами значительно, оно может проявляться и на больших расстояниях. Поэтому для растворов электролитов отклонения от идеальности выражены значительно сильнее и проявляются даже в достаточно разбавленных растворах.

Электростатическое взаимодействие приводит к отклонению в поведении реальной системы от идеального состояния. Влияние электростатических факторов можно учесть с помощью, так называемого *метода активностей*. Сущность его состоит в том, что вместо концентраций реагирующих частиц используют активности.

Активность (a) – это эффективная или действующая концентрация, т.е. это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же свойствами, что и данный реальный раствор. Активность характеризует степень связанности частиц электролита и проявляет себя в химических процессах как реально действующая масса в отличие от общей концентрации вещества в растворе.

Численно активность, имеющая размерность моль/л, концентрации (C), умноженной на коэффициент γ

$$a = \gamma \cdot C,$$

где γ – *коэффициент активности*, характеризующий неидеальность реального раствора, он показывает во сколько раз активная (действующая) концентрация отличается от аналитической (заданной)

$$\gamma = a / C.$$

Коэффициент активности является величиной, отражающей имеющиеся в данной системе явления, вызывающие изменения подвижности ионов. Для идеальных растворов (при бесконечном разбавлении) электростатические взаимодействия пренебрежимо малы и в этом случае активность равна концентрации, а коэффициент активности равен единице:

$$a = C \text{ и } \gamma = 1.$$

Для реальных систем коэффициент активности обычно меньше единицы.

Если вместо равновесных концентраций подставить в выражение константы химического равновесия соответствующие величины активностей, то получим значение *термодинамической (реальной, истинной) константы равновесия*, применимой не только для идеальной, но и данной реальной системы:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot \gamma_C^c \cdot [D]^d \cdot \gamma_D^d}{[A]^a \cdot \gamma_A^a \cdot [B]^b \cdot \gamma_B^b}$$

или

$$K_a = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b},$$

поэтому в общем случае имеем следующую формулировку **закона действующих масс**: в состоянии химического равновесия отношение произведения активностей продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению активностей исходных веществ в соответствующих степенях, есть величина постоянная в данном растворителе при данных температуре и давлении.

Зависимость коэффициентов активностей от различных факторов сложна, поэтому в аналитической химии часто ограничиваются применением закона действующих масс в его классической форме.

Константа химического равновесия (K) не зависит от концентрации реагирующих веществ, она постоянна при данной температуре. Увеличение концентрации исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции, т.е. вправо; увеличение концентраций продуктов реакции вызывает сдвиг равновесия в сторону исходных веществ, т.е. влево. После каждого изменения концентраций веществ, участвующих в обратимой реакции, система приобретает новое состояние химического равновесия, сохранив при этом постоянство константы. Знание константы химического равновесия дает возможность управлять направлением сдвига равновесия, рассчитать выход реакции и концентрации участвующих в реакции веществ в момент равновесия, а также оценить применимость химической реакции для анализа.

Частным случаем константы равновесия считается *константа диссоциации*.

Электролитическая диссоциация веществ в растворах. Теория Аррениуса

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул вещества на ионы под действием молекул растворителя. При взаимодействии молекул вещества и растворителя в растворе образуются сольватированные, а в случае воды – гидратированные положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы.

Способные к электролитической диссоциации вещества называют *электролитами*. Так как диссоциация – обратимый процесс, то противоположно заряженные ионы в результате взаимного притяжения,

вновь образуют молекулы. В результате в растворе устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами вещества. Вещества, для которых равновесие сминуто в сторону образования ионов, называют *сильными электролитами*. В растворах *слабых электролитов*, наряду с образовавшимися при диссоциации ионами, присутствуют также недиссоциированные молекулы вещества.

К сильным электролитам относят: HCl , HI , HBr , HNO_3 , HIO_3 , H_2SO_4 , и др. сильные основания, щелочи, а также большинство солей.

Способность веществ к диссоциации определяется двумя величинами: степенью и константой диссоциации.

Степень электролитической диссоциации или ионизации (α)– отношение числа молей, распавшихся на ионы, к общему числу молей растворенного электролита. Эта величина характеризует химическую активность электролитов.

Константа диссоциации электролита (K)– характеризует его склонность к ионизации или силу кислот и оснований. Чем больше эта величина, тем сильнее электролит диссоциирован в растворе. Так как она не зависит от концентрации в соответствии с законом действующих масс, то константа диссоциации лучше характеризует способность электролита к распаду на ионы, чем степень диссоциации.

Условно слабыми электролитами считают те, у которых константа диссоциации $K < 2 \cdot 10^{-2}$.

В растворах сильных электролитов существуют только диссоциированные ионы, их степень диссоциации α близка к 1 (100%), на практике к сильным относят электролиты с $\alpha > 40\%$.

В растворах слабых электролитов наряду с ионами существуют и недиссоциированные молекулы. К слабым электролитам относят: вода, слабые кислоты (степень диссоциации $\alpha \ll 1$) HF , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , слабые основания NH_4OH , органические кислоты, амины.

Между константой и степенью диссоциации слабого электролита существует взаимосвязь, которая носит название *закона разбавления Оствальда* и выражается формулой:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Экспериментально установлено, что закон разбавления Оствальда справедлив только для слабых электролитов.

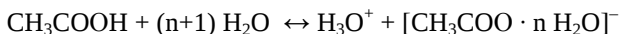
Согласно *теории электролитической диссоциации Аррениуса*, носителем кислотных свойств является катион водорода H^+ -протон. Сила

оснований определяется степенью диссоциации и концентрацией образующихся при этом ионов OH^- .

В результате диссоциации образуются не собственно ионы, а их соединения с молекулами растворителя – сольваты или гидраты, если растворителем является вода. Свободный ион H^+ , т.е. протон, не может существовать в водных растворах: соединяясь с молекулой воды, он дает гидрат H_3O^+ , называемый ион гидроксония:

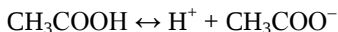


Поэтому ионизацию уксусной кислоты с учетом выше сказанного можно представить следующим уравнением реакции:



Следовательно, действительным носителем кислотных свойств электролита является не протон (H^+), а его гидрат, т.е. ион гидроксония (H_3O^+). Поэтому диссоциацию (или ионизацию) нужно рассматривать не как чисто физический процесс, а как химическое взаимодействие растворяемого вещества с растворителем с образованием гидратов или сольватов. Эти экспериментально подтвержденные предположения, положены Д.И. Менделеевым в основу его гидратной теории растворов.

На практике используют упрощенные уравнения диссоциации, без учета гидратации или сольватации ионов. В случае уксусной кислоты диссоциация идет по схеме:



Как и всякий обратимый процесс, диссоциация приводит к химическому равновесию и должна подчиняться закону действующих масс, на основании которого получаем выражение для константы диссоциации (или ионизации) электролита, например, для CH_3COOH :

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

Отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации называется *показателем константы диссоциации*.

$$-\lg K_d = pK,$$

Многопротонные кислоты и многокислотные основания диссоциируют по ступеням, причем для каждой ступени диссоциации существует своя степень и константа диссоциации. Общая или суммарная константа диссоциации равна произведению ступенчатых констант и лишь формально характеризует равновесие. Уравнение суммарной диссоциации показывает, что в выражении константы диссоциации равновесные концентрации участников кислотно-основного равновесия должны быть возведены в стехиометрические коэффициенты.

Например, для первой ступени диссоциации 0,1 М раствора ортофосфорной кислоты



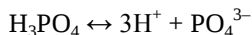
константа диссоциации имеет значение $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $\text{p}K_1 = 1,96$, а степень электролитической диссоциации равна 26 %.

Для второй ступени диссоциации



$$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}, \text{p}K_2 = 6,7, \alpha = 0,11 \%,$$

а для третьей ступени диссоциации



$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-12}, \text{p}K_3 = 12,44, \alpha = 0,001 \%$$

Общая константа диссоциации H_3PO_4 :

$$K = [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2,0 \cdot 10^{-7} \cdot 3,6 \cdot 10^{-12} = 7,9 \cdot 10^{-21}.$$

Понятие эквивалента вещества

Классификация кислот и оснований. Первая теория, разделившая вещества на кислоты и основания, была предложена Аррениусом. Согласно Аррениусу, *кислоты* – это вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы водорода H^+ , а *основания* – вещества, при диссоциации которых образуются ионы гидроксид-иона OH^- . Однако данная теория оказалась несостоятельной, так как не учитывала взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем. Так, например, невозможно было, опираясь на теорию Аррениуса, объяснить, почему при растворении некоторых солей в воде среда могла быть кислой или щелочной, а при переходе к неводным растворителям многие вещества полностью изменяли свои кислотно-

основные свойства. Разрешить данные противоречия пытались многие ученые.

В начале XX века практически одновременно появились две теории кислот и оснований: теория Бренстеда-Лоури и теория Льюиса, развитая позднее Пирсоном. Наиболее общей теорией кислот и оснований является теория Усановича.

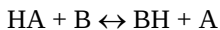
Однако, круг явлений, с которыми сталкивается аналитическая химия, наиболее удовлетворительно описывается с позиций протолитической теории Бренстеда-Лоури.

Протонная (протолитическая) теория кислот и оснований (Бренстед и Лоури).

Кислота – вещество, являющееся донором протонов, т.е. способное отдавать протоны другому веществу.

Основание – акцептор протонов, т.е. вещество, способное принимать протоны.

Кислотно-основное взаимодействие состоит в обратимом переносе протона от молекулы кислоты к молекуле основания. При этом кислота, потеряв протон, превращается в сопряженное с ней основание, а основание, приняв протон, становится сопряженной кислотой:



Эквивалент – это реальная или условная частица вещества X , которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода (протону), а в реакции окисления-восстановления – одному электрону.

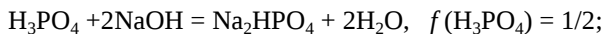
Закон эквивалентов: элементы или их соединения взаимодействуют друг с другом в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам.

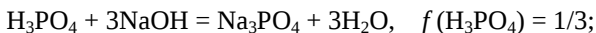
Фактор эквивалентности (f) – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности – безразмерная величина, меньше или равная единицы.

Фактор эквивалентности и эквивалент – не постоянные величины, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

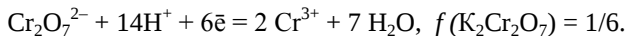
Например, для реакций:

а) кислотно-основной:





б) окислительно-восстановительной:



Теория сильных электролитов. Ионная сила раствора

В растворах сильных электролитов и в концентрированных растворах слабых электролитов существует межионное взаимодействие.

Межионное взаимодействие приводит к образованию вокруг каждого свободно движущегося иона так называемого ионного облака или ионной атмосферы, состоящей из симметрично сгруппированных ионов противоположного знака. Это приводит к уменьшению подвижности ионов и, как следствие, к понижению их химической активности, что и вызывает отклонения в поведении сильных электролитов от классической формы закона действующих масс.

Уменьшение подвижности ионов должно быть тем больше, чем плотнее ионная атмосфера, т.е. чем больше их концентрация и заряд.

Электростатическому торможению подвергаются все ионы, на подвижность ионов влияют также посторонние ионы, присутствующие в растворе данного электролита. Это влияние усиливается с увеличением концентрации. Теория сильных электролитов приписывает возрастание эквивалентной электропроводности с разбавлением раствора не увеличению степени диссоциации электролита, а возрастанию скорости движения ионов вследствие уменьшения межионных сил и разрежению ионной атмосферы. По результатам измерения электропроводности в растворах сильных электролитов получают не истинную, а *кажущуюся степень диссоциации*. Межионные силы не только понижают электропроводность растворов, но влияют также на осмотическое давление, температуру замерзания и кипения растворов, а также на способность ионов к химическим взаимодействиям. Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации данного электролита в растворе, но и от концентрации всех присутствующих в растворе посторонних ионов.

Мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами в растворе является величина *ионной силы раствора* (I). Ионная сила раствора (I) равна полусумме произведения концентраций всех (i) ионов на квадрат их зарядов (z):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2.$$

Для разбавленных растворов бинарного электролита, состоящего из однозарядных ионов (например, NaCl, KNO₃, LiBr) ионная сила равна его молярной концентрации.

Для слабых электролитов не учитывают влияние электростатического взаимодействия ионов, так как в этом случае концентрации ионов в растворах невелики и ионы находятся на больших расстояниях друг от друга. Для сильных же электролитов характерны высокие концентрации ионов в растворах при небольших расстояниях между ними.

Дебаем и Хюккелем была предложена теория сильных электролитов, которая получила развитие в работах русских ученых В.К. Семенченко, А.И. Бродского, Н.А. Измайлова и др. Согласно этой теории, сильные электролиты, в противоположность слабым, полностью ионизированы в водных растворах. Пространственные решетки кристаллов большинства солей состоят не из молекул, а из ионов, поэтому в растворах солей молекулы должны отсутствовать.

Движение каждого отдельного иона в растворе не свободно вследствие наличия у него ионной атмосферы, приводящей к уменьшению скорости движения ионов. Для оценки способности ионов к химическому взаимодействию пользуются понятиями активности и коэффициента активности.

Во всех разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициент активности данного электролита один и тот же (закон ионной силы, открытый американскими учеными Льюисом и Рендалом). В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства ионов, имеющих одинаковый заряд, приблизительно одинаковы.

Дебай и Хюккель установили математическую связь между ионной силой раствора (I) и коэффициентом активности (γ): с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается. Достигая определенного минимального значения, коэффициент активности далее возрастает при дальнейшем увеличении ионной силы раствора. Для разбавленных водных растворов (0,01-0,05 н) бинарных электролитов (NaCl, CuSO₄) эта зависимость выражается следующей формулой Дебая-Хюккеля:

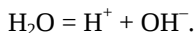
$$\lg \gamma = -0,5z^2 \cdot \sqrt{I}.$$

В более концентрированных растворах начинается взаимодействие растворенного электролита с молекулами растворителя, происходит образование ионных ассоциатов и эта зависимость усложняется.

Для сильных электролитов концентрацию ионов вычисляют, исходя из полной диссоциации электролита. В то же время коэффициент активности (γ) представляет собой меру влияния межйонных сил на способность иона к химическим действиям. Если $\gamma < 1$, то это значит, что ион стеснен в своих движениях и поэтому $a < C$. Если $\gamma = 1$, то $a = C$, т.е. ион действует соответственно своей концентрации в растворе. Для сильных электролитов это наблюдается только в очень разбавленных растворах с концентрацией менее 10^{-4} моль/л, когда расстояние между ионами велико и действующие между ними силы практически не проявляются. Аналогично, межйонные силы не проявляются и в случае разбавленных растворов слабых электролитов, у которых только очень незначительная часть всех молекул распадается на ионы.

Ионное произведение воды. Понятие о pH

Диссоциации воды происходит по схеме:



Применяя закон действующих масс к электролитической диссоциации воды, получим:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

так как степень диссоциации воды очень мала, то $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной, т.е. в правой части последнего выражения стоит произведение двух величин – тоже постоянная величина, которую называют *ионным произведением воды*, обозначают K_w :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ при } T = 298\text{K}.$$

В нейтральном водном растворе:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль /л},$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pOH} = 7, \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14, \end{aligned}$$

где $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ – водородный показатель, равный отрицательному десятичному логарифму концентрации (или активности) водородных ионов; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ – гидроксильный показатель, равный отрицательному десятичному логарифму концентрации (или активности) гидроксил-ионов.

Таким образом, при $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, реакция среды будет нейтральной, при $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, реакция среды будет кислой и $\text{pH} < 7$; а при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, реакция среды будет щелочной и $\text{pH} > 7$.

Буферные растворы, их роль в анализе, механизм действия

Для выполнения аналитических операций, например, осаждения, необходимо поддерживать в исследуемом растворе постоянным значение концентрации водородных ионов, т.е. pH раствора. Кислотность растворов может изменяться в результате химической реакции, поэтому сохранение определенного значения pH является важнейшим условием ее протекания. Заданное значение pH раствора поддерживается постоянным с помощью *буферных растворов*. Они представляют собой смесь кислоты и сопряженного основания. Чаще всего они состоят из смеси слабой кислоты и ее соли (*кислотный буфер* с $\text{pH} < 7$) или слабого основания и его соли (*основной буфер* с $\text{pH} > 7$).

Буферные растворы можно рассматривать как смеси электролитов (слабого с сильным), содержащие одноименные ионы. При введении в такие смеси небольших количеств сильной кислоты или сильного основания pH раствора практически не изменяется; не изменяется pH буферных растворов и при разбавлении. Свойство некоторых растворов сохранять практически постоянным pH раствора (или концентрацию водородных ионов) при разбавлении и добавлении небольших количеств сильной кислоты (щелочи) называют *буферным действием*.

Примеры кислотных буферов: формиатный – состоит из слабой муравьиной кислоты и ее соли формиата натрия (pH около 3,7); ацетатный – состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия (pH около 4,7); бензоатный – состоит из бензойной кислоты и бензоата аммония (pH около 4,2).

Пример основного буфера, часто используемого в анализе, – аммонийный (аммиачно-хлоридный) буфер с $\text{pH} = 9,3$.

Буферным действием обладают также смеси кислых солей с различной замещенностью атомов водорода металлом. Например, в фосфатном буферном растворе ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) дигидрофосфат

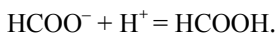
натрия играет роль кислоты, а гидрофосфат натрия – ее соли; в растворе фосфатного буфера поддерживается $\text{pH} = 6,8$. Для создания щелочной среды с $\text{pH} > 7$ используют карбонатный буферный раствор, состоящий из смеси кислой и средней соли (NaHCO_3 и Na_2CO_3). Изменяя концентрации компонентов буферных смесей, получают буферные растворы с заданным значением pH .

Буферные системы сложного состава присутствуют в животных и растительных организмах, они поддерживают постоянными pH крови, лимфы и других жидкостей. Буферными свойствами обладает также почва, благодаря чему осуществляется противодействие внешним факторам, изменяющим pH почвенных растворов, например, при введении в почву кислот или оснований.

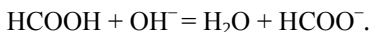
Механизм действия буферных растворов.

В буферных растворах концентрация водородных ионов зависит не от абсолютных количеств, а от соотношения концентраций кислоты или основания и их солей. Свойство буферных растворов сохранять постоянство pH основано на взаимодействии компонентов буферной смеси с добавляемой сильной кислотой или щелочью, в результате чего происходит связывание вводимых ионов H^+ или OH^- в слабодиссоциирующие молекулы слабого электролита. Буферное действие систем, состоящих из слабых кислот или оснований и их солей, состоит в том, что в них имеется «противодействие» ионам водорода или гидроксида, приводящее к смещению равновесия в нужную сторону без изменения pH раствора. Например, в случае формиатного буфера почти все поступающие в результате добавления сильной кислоты ионы H^+ будут связаны формиатными ионами соли, вследствие чего образуются молекулы слабо диссоциирующей кислоты HCOOH : ее диссоциация будет подавляться одноименными ионами соли (HCOO^-); при этом сильная кислота заменяется слабой и pH раствора не изменится. То же наблюдается и при введении в раствор формиатной буферной смеси щелочи: ионы OH^- прибавленного гидроксида соединяются с образующимися при диссоциации муравьиной кислоты ионами H^+ с образованием воды, а израсходованные при этом ионы водорода пополняются за счет диссоциации муравьиной кислоты; в этом случае pH раствора также практически не изменится. При этом протекают следующие реакции:

При добавлении сильной кислоты:



При добавлении сильного основания:

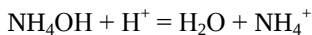


В обоих случаях образуется слабый электролит: в первом случае слабая кислота HCOOH , во втором – вода.

При добавлении сильного основания к аммонийному буферному раствору катионы NH_4^+ , присутствующие в растворе в большом количестве за счет диссоциации сильного электролита NH_4Cl , связывают ионы OH^- с образованием малодиссоциирующих молекул слабого электролита NH_4OH . В результате этого концентрация гидроксидных ионов в растворе не увеличивается и величина pH остается практически неизменной.

В случае прибавления к аммонийному буферу сильной кислоты происходит связывание водородных ионов OH^- -ионами гидроксида аммония с образованием малодиссоциирующих молекул воды, а расход гидроксидных ионов компенсируется диссоциацией NH_4OH ; поэтому pH практически не изменяется.

Протекающие при этом реакции:



В этом случае также образуются слабые электролиты NH_4OH и H_2O .

Однако при введении в различные буферные растворы одинаковых количеств кислоты или щелочи концентрация водородных ионов или pH в них изменяется по-разному, так как они обладают разным буферным действием. Поэтому вводится понятие *буферной емкости раствора*, которая характеризуется количеством моль сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо прибавить к 1 л буферной смеси для изменения его pH на единицу. Например, ацетатный буферный раствор оказывает буферное действие только до тех пор, пока концентрация прибавленной кислоты или щелочи не превысит величину, приблизительно равную 0,08 моль/л. Изменяя концентрации компонентов буферных смесей, удастся получить буферные растворы с заданными величинами pH.

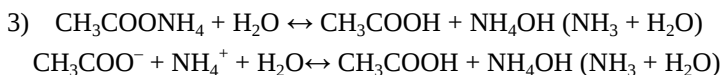
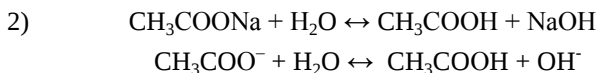
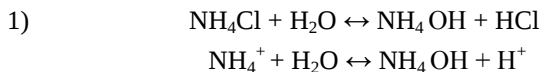
Буферным действием обладают и растворы сильных кислот и сильных оснований, если концентрации их достаточно велики, но механизм действия в этом случае иной. Для сколько-нибудь заметного изменения pH раствора при небольшой концентрации кислоты или щелочи в растворе необходимо их добавление в большом количестве.

Гидролиз солей: роль в анализе

Гидролиз – взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабого электролита – кислоты или основания; это реакция, обратная нейтрализации.

В результате гидролиза солей всегда происходит изменение pH раствора. Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот (например, NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CsClO_4), не подвергаются гидролизу и имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH}=7$).

Известны три случая гидролиза солей: 1) гидролиз по катиону, 2) гидролиз по аниону и 3) гидролиз по катиону и по аниону.



Гидролиз солей многоосновных кислот или многокислотных оснований протекает ступенчато. Обычно ограничиваются первой ступенью гидролиза, так как константы ионизации по второй и, тем более, по третьей ступени малы и гидролиз будет идти в малой степени; для усиления гидролиза можно сместить равновесие добавлением кислоты или щелочи или увеличением температуры.

Количественно гидролиз характеризуют две величины:

1) *степень гидролиза* – отношение концентрации гидролизованной части соли к ее общей концентрации в растворе; ее, как и степень диссоциации, обычно выражают в %; чем слабее кислота или основание, тем выше степень гидролиза;

2) *константа гидролиза* – константа равновесия гидролитической реакции; числовое значение константы гидролиза получают, исходя из ионного произведения воды и констант диссоциации слабой кислоты или слабого основания.

При анализе гидролиз часто мешает выполнению аналитических операций и его приходится подавлять. Например, при осаждении катионов щелочно-земельных металлов карбонатом аммония для подавления гидролиза прибавляют гидроксид аммония. При осаждении катионов железа, цинка и марганца сульфидом аммония также прибавляют с этой целью NH_4OH .

В некоторых случаях напротив, необходимо усилить гидролиз связыванием одного из продуктов реакции. Его можно использовать для обнаружения или отделения некоторых ионов (например, Mg^{2+} – удалением MgOHCl после выпаривания раствора, Al^{3+} и Fe^{3+} – удалением из раствора в виде основных солей при действии ацетата натрия).

Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация или молярность C_M или M (моль/л): показывает количество моль растворенного вещества содержащихся в 1 л раствора V

$$C_M = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V}.$$

Нормальная концентрация или молярная концентрация эквивалента, или нормальность C_H или N (моль-экв/л): показывает количество моль-эквивалентов растворенного вещества n в 1 л раствора V

$$C_H = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_f \cdot V},$$

где M_f – молярная масса эквивалента вещества – масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_f = f \cdot M$$

Взаимосвязь молярной и нормальной концентрацией раствора выражается формулой:

$$C_M = f \cdot C_H.$$

Молярная доля x_i (%): отношение числа молей i -го компонента (v_i) к общему числу молей системы (v)

$$x_i = \frac{v_i}{v} (100\%); \quad \sum x_i = 1.$$

Число молей определяется массой m и молярной массой M компонента

$$v = \frac{m}{M}.$$

Массовая доля ω_i (%): отношение массы i -го компонента m_i к массе системы в целом m

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} (\cdot 100\%).$$

Объемная доля φ_i (%): отношение объема i -го компонента V_i к объему системы в целом V

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} (\cdot 100\%).$$

Моляльность раствора m_i (моль/кг): число молей i -го компонента v_i на килограмм растворителя ($m_{\text{р-ля}}$) – масса растворителя в килограммах

$$m_i = \frac{v_i}{m_{\text{р-ля(кг)}}}.$$

Титр T (г/мл или г/см³): определяется количеством граммов растворенного вещества в 1 мл раствора V

$$T = \frac{a}{V}.$$

Зная нормальную концентрацию раствора, титр можно найти по формуле:

$$T = \frac{C_H \cdot M_f}{1000}.$$

Титр по определяемому веществу $T_{B/A}$ (г/мл или г/см³): показывает, сколько граммов определяемого вещества A реагирует в процессе титрования с 1 мл раствора реагента B . Титр по определяемому веществу удобнее использовать при массовом титровании одинаковых веществ, что особенно важно для производственных условий.

Титр по определяемому веществу ($T_{B/A}$) связан с титром и нормальной концентрацией соотношениями:

$$T_{B/A} = \frac{C_{H(B)} \cdot M_{f(A)}}{1000}$$

или

$$T_{B/A} = T_B \cdot \frac{M_{f(A)}}{M_{f(B)}}.$$

Г л а в а II. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) в химическом анализе

Химические реакции, при которых электроны переходят от одних атомов или ионов к другим, называются окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) или редокс-реакциями.

Окислением называют реакцию, связанную с потерей атомами или ионами одного или нескольких электронов, а *восстановлением* – реакцию, связанную с приобретением атомами или ионами электронов. Реакции окисления и восстановления взаимосвязаны и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Эти реакции называют реакциями окисления-восстановления или редокс-реакциями.

Окислителями называют вещества, принимающие электроны от другого вещества, а *восстановителями* – вещества, отдающие электроны другому веществу. Важнейшие окислители и восстановители приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Важнейшие окислители и восстановители

Окислители	Восстановители
KMnO ₄ , H ₂ O ₂ , Cl ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Br ₂ , KIO ₃ , MnO ₂ , Na ₂ O ₂ , I ₂ , Na ₂ S ₂ O ₈ , NaBiO ₃ , NaBrO ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , PbO ₂ , Pb ₃ O ₄	H ₂ S, Na ₂ S ₂ O ₃ , HI, Al, Cd, Fe, Zn, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ , FeSO ₄ , KI, аскорбиновая кислота

Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста

Окислительно-восстановительная способность различных атомов и ионов характеризуется величиной их нормального окислительно-восстановительного потенциала.

Нормальным или *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом* (E°) (стандартным редокс-потенциалом) называют такой потенциал окислительно-восстановительной системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартных условиях – при постоянной температуре и активности, равной 1,0 моль/л; он измеряется по отношению к водо-

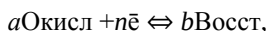
родному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. По величине этого потенциала можно судить об окислительно-восстановительной активности входящих в состав пар окислителя и восстановителя.

Нормальный редокс-потенциал является объективной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ. Чем больше величина E° данной пары, тем более сильным окислителем является соответствующая окисленная форма и тем более слабым восстановителем восстановленная форма.

Восстановленная форма сильного окислителя является слабым восстановителем, а у окисленной формы сильного восстановителя практически отсутствуют окислительные свойства. Вещества, обладающие переменной валентностью, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислительно-восстановительные пары с более высоким стандартным потенциалом могут окислять системы, у которых стандартный редокс-потенциал меньше. Это используют для определения направления окислительно-восстановительных реакций. Чем больше разность стандартных (нормальных) редокс-потенциалов исходных окислителя и восстановителя, тем полнее будет протекать реакция слева направо.

Для обратимой редокс-системы, выражаемой уравнением



количественная зависимость между значением равновесного окислительно-восстановительного (ОВ) потенциала (E , В) и отношением концентраций компонентов редокс-системы описывается *уравнением Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a}{[\text{Восст}]^b} \right),$$

где E – ОВ потенциал, В; E° – стандартный ОВ потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К) ; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/л; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/л.

Если в реакции принимают участие H^+ –ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Окисл}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right).$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от $\ln$ к $\lg$, то при $T = 298\text{K}(25^{\circ}\text{C})$ уравнение примет вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{[\text{Окисл}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]^b} \right).$$

Таким образом, потенциал ОВ системы зависит от: природы реагирующих веществ (E), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов.

При 25°C коэффициент $\frac{RT}{F} = 0,059$; при $30^{\circ}\text{C} - 0,060$ т.е. температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенное влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм ОВ реакции. Бывают реакции, когда H^+ -ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы.

Величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов E° , входящие в уравнение Нернста, измерены для большого количества различных пар; их можно найти в справочниках по аналитической химии.

Г л а в а III. Комплексные соединения в химическом анализе

Строение комплексных соединений

Комплексные (координационные) соединения состоят из центрального иона – *комплексобразователя* и окружающих его *лигандов*.

Лиганды (адденды) – частицы (ионы или молекулы), координированные около комплексобразователя и образующие с ним химические связи.

Комплексобразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Ионы, противоположного заряда не вошедшие во внутреннюю сферу комплексного соединения составляют внешнюю сферу. По общепринятым обозначениям, внутреннюю сферу отделяют от внешней сферы квадратными скобками



Важной характеристикой координационного соединения является *координационное число*, показывающее число атомов или атомных группировок, непосредственно связанных с центральным ионом. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, реже – 2. Менее известны соединения с координационными числами 3 и 5. а также с более высоким, чем 6.

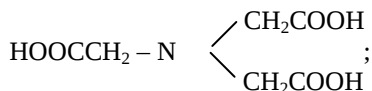
Лиганды характеризуются *дентатностью* – способностью занимать определенное число координационных мест около центрального иона. Моно- или ододентатные лиганды занимают одно координационное место (OH^- , F^- , NH_3 и др.), би- или дводентатные – два (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.). Существуют пяти или шестидентатные лиганды и лиганды с еще более высокой дентатностью, которая не всегда реализуется в связи с ограниченной координационной емкостью центрального иона. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Координационные соединения с одним или несколькими циклами называют *хелатными* или просто *хелатами*.

Типичными хелатами являются соединения ионов металлов с комплексонами, имеющие большое значение в аналитической химии.

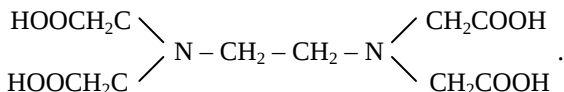
Комплексоны – это класс органических соединений – производных аминополикарбоновых кислот органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (хелатные) соединения состава 1:1.

Наиболее распространены следующие комплексоны:

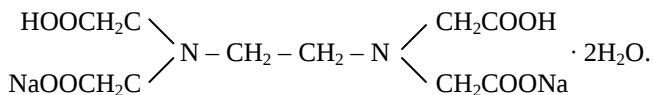
– нитрилтриуксусная кислота, или *комплексон I*.



– этилендиаминтетрауксусная кислота, или *комплексон II*:

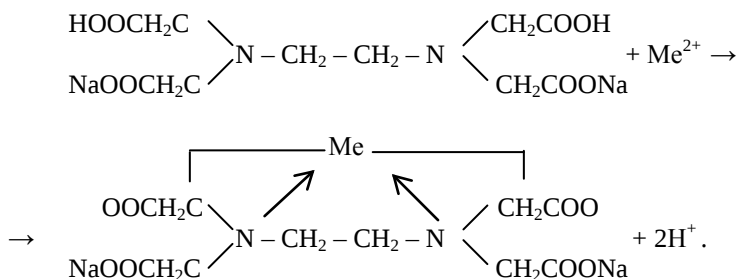


На практике наиболее широко применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, или *комплексон III*:



Это соединение (иногда называют трилоном Б) обозначают сокращенной формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или ЭДТА.

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.



Сплошными линиями показаны обычные связи, а стрелками координационные.

Диссоциация комплексов в водных растворах

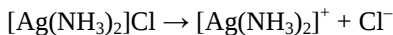
1. *Комплексные соединения – неэлектролиты* – в водных растворах диссоциации не подвергаются (у них отсутствует внешняя сфера).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – диамминдихлоридцинк

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – триамминтринитрокобальт

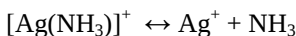
2. *Комплексные соединения – электролиты* – подвержены первичной и вторичной электролитической диссоциации. Комплексные соединения проявляют свойства сильных электролитов, диссоциируя по внешней сфере – это первичная диссоциация

Так в водном растворе



Вторичная диссоциация – это диссоциация по внутренней сфере, характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным атомом и лигандами и как слабый электролит подчиняется закону действующих масс:

Диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ происходит следующим образом



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 \cdot 10^{-4}$$

K_1, K_2 – константа нестойкости комплексного иона (согласно закону действующих масс)/

Если значения констант K_1 и K_2 известны, то общую константу нестойкости легко рассчитать

$$K_{1-2} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 4,8 \cdot 10^{-4} = 5,8 \cdot 10^{-8}.$$

В справочниках вместо констант нестойкости используются их отрицательные логарифмы $\text{pK} = -\lg K$. Так для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\text{pK}_{1-2} = 7,24$.

Обратную величину от константы нестойкости называют *константой устойчивости*.

$$K_{\text{устойч}} = \frac{1}{K_{1-2}} = \frac{1}{5,8 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^7.$$

Г л а в а IV. Теоретические основы осаждения

Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия, так называемым **произведением растворимости (ПР)**. ПР – постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

Например, для AgCl (насыщенный раствор) имеем

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

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности соответствующих ионов; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации тех же ионов, моль/л; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к единице, следовательно, ПР(AgCl) можно записать в виде следующего выражения

$$ПР_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

В общем виде для малорастворимого электролита A_aB_b

$$ПР_{\text{A}_a\text{B}_b} = [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b.$$

Величины ПР даны в справочных таблицах.

Для сравнения растворимости осадков пользуются не величинами ПР, а растворимостью P , которая равна равновесной концентрации ионов в растворе над осадком.

Для электролитов типа АВ растворимость

$$P_{\text{AB}} = \sqrt{ПР}, \text{ моль/л.}$$

Растворимость малорастворимого соединения состава A_aB_b равна:

$$P_{\text{A}_a\text{B}_b} = \sqrt[a+b]{\frac{ПР_{\text{A}_a\text{B}_b}}{a^a \cdot b^b}}$$

Например: $\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$,

$$PP = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2,$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = P,$$

$$[\text{F}^-] = 2P,$$

$$PP = P \cdot 4P^2 = 4P^3,$$

$$P_{\text{CaF}_2} = \sqrt[1+2]{\frac{PP_{\text{CaF}_2}}{1^1 \cdot 2^2}}.$$

Условия образования и растворения осадков

Осадок малорастворимого соединения образуется в том случае, если произведение концентраций составляющих его ионов превышает произведение растворимости

$$[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b > PP_{\text{A}_a\text{B}_b}.$$

Процесс образования осадка будет происходить до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор, в котором будет содержаться максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества, определяющее его растворимость. При контакте с водой образовавшегося осадка, в свою очередь, происходит его растворение до тех пор, пока концентрация в растворе малорастворимого электролита не станет равна его растворимости. Количественно растворимость любого вещества выражается молярной концентрацией его насыщенного раствора (в моль/л) или в граммах растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя в насыщенном растворе. В ненасыщенном растворе всегда можно растворить при тех же условиях дополнительное количество растворяемого вещества. В то же время, в пересыщенных растворах концентрация вещества больше, чем в насыщенном растворе: хотя они и являются гомогенными системами, но могут, особенно при встряхивании, самопроизвольно выделять вещество, превращаясь при этом в гетерогенную систему. Если растворимость вещества увеличивается с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо осторожно охладить его насыщенный раствор. Процесс выделения вещества из пересыщен-

ного раствора продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным для данных условий.

Если же произведение концентраций ионов меньше величины PP , то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твердого вещества будет наблюдаться его растворение

$$[A]^a \cdot [B]^b < PP_{A_a B_b}.$$

Влияние различных факторов на растворимость осадков. Солевой эффект

Пользуясь величинами PP , можно рассчитать растворимость осадков малорастворимых соединений в присутствии одноименных ионов. Увеличение концентрации этих ионов в растворе может быть обусловлено добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноименного иона выражается в резком понижении растворимости.

Если к ненасыщенному раствору $BaSO_4$ добавить сильный электролит, содержащий одноименные ионы (H_2SO_4 или Na_2SO_4), то ионное произведение $[Ba^{+2}] \cdot [SO_4^{+2}]$ сначала достигнет величины PP_{BaSO_4} , а затем превысит его. Из пересыщенного при данной температуре раствора выпадает осадок $BaSO_4$. Поэтому растворимость малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы

$$P_{BaSO_4} = \frac{PP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]_{изб}}, \text{ моль/л}.$$

На растворимость малорастворимых соединений оказывают влияние соли, не имеющие одноименных ионов с осадком (например, $NaCl$, KNO_3). Причем растворимость повышается с увеличением концентрации другой соли. Это явление называется *солевым эффектом* и связано с увеличением ионной силы раствора, в результате чего коэффициенты активности ионов уменьшаются, а величина PP малорастворимого соединения возрастает, что вызывает повышенную растворимость электролита по сравнению с чистой водой.

$$PP = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot \gamma_{Ba^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}$$

Для бинарных электролитов $PP = P^2$, а $\gamma_{Kl} = \gamma_{An}$, поэтому

$$PP = P^2 \cdot \gamma^2$$

Отсюда растворимость

$$P = \frac{1}{\gamma} \sqrt{PP}.$$

По формуле Дебая-Хюккеля $\lg \gamma = -0,5z^2 \cdot \sqrt{I}$ увеличение ионной силы ведет к уменьшению коэффициента активности, а значит, к увеличению растворимости.

Это влияние будет различным и будет зависеть от природы добавленной соли, так как ионная сила зависит от величины зарядов ионов

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2.$$

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ – обнаружение ионов или компонентов, содержащихся в анализируемом веществе или смеси веществ. В качественном анализе используют легко выполнимые, характерные химические реакции, при которых наблюдается появление или исчезновение окрашивания, выделение или растворение осадка, образование газа и др. Реакции должны быть как можно более селективны и высокочувствительны. Качественный анализ в водных растворах основан на ионных реакциях и позволяет обнаружить катионы или анионы.

Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

Химические методы основаны на специальных аналитических химических реакциях, проводимых с исследуемым веществом с помощью реактивов. Аналитическая реакция должна производить такое изменение в системе, которое непосредственно регистрируется визуально или с помощью того или иного прибора.

Если изменения в системе при проведении аналитической реакции регистрируется с помощью физического прибора, то соответствующий метод качественного анализа называют *физико-химическим*. Общим

признаком химических и физико-химических методов анализа является не вообще использование химической реакции в процедуре анализа, а применение именно аналитической реакции, т. е. такой, которая непосредственно служит для идентификации искомого компонента (в качественном анализе) или для его определения (в количественном анализе).

Возможен качественный анализ без помощи аналитической реакции, а путем проведения некоторых физических операций (например, испарение пробы и возбуждение спектра исследуемого вещества, определение плотности или показателя преломления раствора этого вещества). Соответствующий метод качественного анализа называют *физическим*.

Схема анализа по идентификации неизвестного вещества:

1. Окраска сухого вещества:
черная – FeS, PbS, Ag₂S, HgS, NiS, CoS, CuO, MnO₂ и др; оранжевая – Cr₂O₇ и др; желтая – CrO₄²⁻, HgO, CdS; красная – Fe(SCN)₃, Co²⁺; синяя – Cu²⁺.
2. Окраска пламени.
3. Проверка на наличие кристаллизационной воды.
4. Действие кислот на сухую соль (газ).
5. Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании): H₂O, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, «царская водка», сплавнение с Na₂CO₃ и последующее выщелачивание. Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде.
6. Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).
7. Предварительные испытания (Fe²⁺, Fe³⁺, NH₄⁺).
8. Обнаружение группы катионов, анионов.
9. Обнаружение катионов.
10. Обнаружение анионов.

Практическая задача качественного химического анализа сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в анализируемом растворе, с оценкой: много, мало, следы. Если в растворе присутствует только одна соль, то ее катион или анион легко могут быть обнаружены с помощью каких-либо характерных реакций.

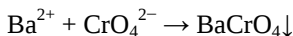
Если же раствор представляет собой сложную смесь ионов, обнаружение одного из них является более трудной задачей, так как присутствующие в растворе посторонние ионы, вступая в реакцию с реагентом, мешают обнаружению. Анализ сложной смеси ионов проводят *систематическим* или *дробным* методами.

Качественный дробный и систематический анализы

Применяя специфические реакции можно обнаружить соответствующие ионы так называемым *дробным методом*, то есть непосредственно в отдельных порциях («раздробленного») исследуемого раствора, не учитывая возможное присутствие других ионов. При этом не имеет значения и порядок открытия ионов.

Если нет специфических реакций, то используют определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую *систематический* ход анализа. Он состоит в том, что к обнаружению каждого данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению, будут предварительно обнаружены и удалены из раствора.

Например, анализируемая смесь предположительно содержит Ca^{2+} и Ba^{2+} , а нужно определить, есть ли Ca^{2+} . Оба катиона образуют белые осадки с оксалат анионом (наиболее чувствительная реакция на кальций). Поэтому сначала выясняют, есть ли в растворе Ba^{2+} , действуя хроматом калия, зная, что хромат кальция растворим, а хромат бария выпадает в осадок:



Если в отдельной порции раствора присутствие Ba^{2+} не подтвердилось, то открывают в другой порции Ca^{2+} . Если Ba^{2+} присутствует, то его отделяют в виде желтого осадка BaCrO_4 центрифугированием или фильтрованием, проверяя полноту осаждения добавлением к фильтрату капли реагента. Затем в фильтрате открывают Ca^{2+} добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образование белого осадка доказывает присутствие Ca^{2+} .

Кроме осаждения для отделения используют выпаривание и экстракцию органическими растворителями.

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*. Выделяемые группы ионов называют *аналитическими группами*. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- практически полное осаждение (10^{-6} M);
- осадок должен легко растворяться в кислотах;
- избыток реагента не должен мешать открытию оставшихся ионов.

С изменением группового реагента меняется состав групп катионов. Поэтому каждый из систематических методов анализа имеет свою

аналитическую групповую классификацию, свое деление катионов на аналитические группы.

Аналитическая классификация катионов и анионов

Название систематического метода анализа определяется групповыми реагентами. Наиболее часто применяют кислотно-основной (табл. 3.1) и аммиачно-фосфатный (табл. 3.2) методы анализа. Существует также классический метод сероводородный, основанный на образовании сульфидов или сернистых соединений при взаимодействии солей с сероводородом (табл. 3.3).

Таблица 3.1

Кислотно-основная классификация катионов

№ аналитической группы	Катионы	Групповой реагент	Аналитический сигнал	Примечание
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl (2н)	Образование белых осадков AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	хлориды не растворимые в воде и в разбавленных кислотах
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4 (2н)	Образование белых осадков CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4	сульфаты не растворимые в воде и в разбавленных кислотах
III	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{+3} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{+3} , As^{+5}	NaOH (избыток, 4н.)	Растворение сначала образовавшихся осадков в избытке реагента	амфотерные гидроксиды растворимы в избытке щелочи с образованием AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} , AsO_4^{3-} , ..
IV	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	25% р-р NH_3 (избыток)	Образование осадков гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ...	гидроксиды не растворимые в воде и избытке щелочи
V	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}	25% р-р NH_3 (избыток)	Растворение сначала образовавшихся осадков в избытке реагента	гидроксиды не растворимые в воде, но растворимые в растворе аммиака с образованием амминокомплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и т.п.
VI	Na^+ , K^+ , NH_4^+	—	—	хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимые в воде

Таблица 3.2

Сероводородная классификация катионов

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	K^+, Na^+, NH_4, Mg^{2+}	—	—
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$ $pH \sim 9$	$MeCO_3 \downarrow$
III	Al^{3+}, Cr^{3+} $Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl$ $pH \sim 9$	$Me(OH)_m \downarrow$ $MeS \downarrow$
IV	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$H_2S \rightarrow HCl$ $pH \sim 0,5$	$MeS \downarrow$
V	$Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2]^{2+}$	HCl	$MeCl_m \downarrow$

Таблица 3.3

Классификация катионов по аммиачно-фосфатной схеме анализа

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	K^+, Na^+, NH_4^+	—	—
II	I подгруппа: $Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}$	$(NH_4)_2HPO_4$ NH_3	$MeHPO_4 \downarrow$ $MePO_4 \downarrow$
	II подгруппа: $Al^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3}, Bi^{+3}$		
III	$Ni^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}$	NH_3	$[Me(NH_3)_4]^{+2}$ $[Me(NH_3)_6]^{+2}$
IV	$As^{+3}, Sn^{+2}, Sn^{+4}, As^{+5}, Sb^{+3}, Sb^{+5}$	HNO_3	$HSbO_3, H_2SnO_3,$ H_3AsO_4
V	Ag^+, Pb^{+2}, Hg_2^{+1}	HCl	$Me_nCl_m \downarrow$

Для **анионов** также возможны различные варианты деления на группы. Наиболее распространенное деление анионов на три аналитические группы представлено в табл. 3.4.

Другая классификация все анионы делит на две группы:

1. Групповой реагент – $BaCl_2$; при этом образуются *растворимые* соли бария: $Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, CH_3COO^-, SCN^-, [Fe(CN)_6]^{4-}, [Fe(CN)_6]^{3-}, BrO_3^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-$.

2. Анионы образуют *малорастворимые* соли бария, которые растворимы в уксусной, соляной и азотной кислотах (за исключением $BaSO_4$): $F^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}$.

Таблица 3.4

Классификация анионов

№	Анион	Реагент	Примечание
I	SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- , SiO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Раствор BaCl_2 , нейтральный или слабо-щелочной, pH $= 7 \div 9$	Соли, малорастворимые в воде и разбавленных кисло- тах
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, IO_3^- , BrO_3^- , ClO^-	Раствор AgNO_3 (+ 2н. HNO_3)	Соли, малорастворимые в воде и разбавленной HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , MnO_4^-	—	Соли бария и серебра раство- римы в воде

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Количественный анализ – совокупность методов (теоретических и практических) определения абсолютного или относительного содержания химических элементов в веществах и (или) веществ в смесях.

В основе любого количественного исследования – точное измерение массы с помощью аналитических весов (до 0,0001г). Количественный анализ базируется на двух законах:

1. **Закон сохранения массы веществ:** масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся после реакции.

2. **Закон эквивалентов:** массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Методы количественного химического анализа делятся на три группы:

- *титриметрический* или *объемный метод*, основанный на измерении объемов растворов реактивов точно известной концентрации, израсходованных на реакцию;
- *гравиметрический* или *весовой анализ*, основанный на измерении массы определяемого вещества или массы его составных частей, выделенных в виде соответствующих соединений;

– *газовый волюмометрический анализ*, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов газовых смесей специальными поглотителями и точном измерении объема исходного газа и газа, после поглощения его отдельных компонентов.

Классическими (химическими) методами принято называть, в основном, титриметрические (объемные) и гравиметрические (весовые) методы. Эти методы широко применяются в практике химического анализа.

Основными преимуществами методов титриметрии перед гравиметрическим методом являются экспрессность, простота, доступность и возможность автоматизации. Однако по точности титриметрические методы уступают гравиметрическим.

Г л а в а V. Основы титриметрического метода анализа

Основные понятия в титриметрии

В титриметрических (объемных) методах количество анализируемого вещества определяют по объему раствора реактива, израсходованного на реакцию с определяемым соединением. При этом к раствору исследуемого вещества или части раствора (аликвоте) постепенно прибавляют малыми порциями раствор точно известной концентрации до тех пор, пока вещества не прореагируют полностью. Этот процесс, лежащий в основе всех титриметрических методов анализа, называют *титрованием*.

Определяемое вещество (аналит) – вещество, содержание которого определяют в анализируемом образце, называют (обозначают *A*).

Аликвотная часть (аликвота) – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа (V_a , мл), которую отбирают пипеткой.

Титрант – раствор, которым титруют и который имеет точно известную концентрацию, – называется *стандартным* (титрованным) (обозначают *B*). Концентрацию его обычно выражают в единицах нормальности C_N , моль-экв/л или титра T , г/см³, а также $T_{A/B}$, г/см³.

Точка эквивалентности (ТЭ) – точка титрования, когда количество прибавленного реагента теоретически строго эквивалентно количеству титруемого (определяемого) вещества.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент титрования, в который некоторое свойство раствора (например, окраска индикатора) претерпевает заметное изменение. При правильном выборе индикатора КТТ более или менее соответствует ТЭ, но чаще всего не совпадает с

ней, т.к. всегда существует погрешность. Поэтому очень важно правильно подобрать индикатор для титрования, чтобы свести к минимуму такую погрешность. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции, например, в перманганатометрии. Более точно точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов инструментального типа. В этом случае используются приборы, фиксирующие pH, электропроводность раствора, окислительно-восстановительный потенциал и другие свойства среды.

При анализе стандартный раствор чаще всего помещают в бюретку и осторожно, малыми порциями, а в конце титрования – по каплям, приливают его к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности.

Классификация титриметрических методов анализа

По типу основной реакции, протекающей при титровании, титриметрические методы делят:

1. *Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)* – в основе лежит процесс передачи протона (реакция нейтрализации).

Титранты – растворы кислот (ацидиметрия) и оснований (алкалиметрия). Этими методами определяют кислоты, щелочи, гидролизующиеся соли. Используются индикаторы, изменяющие окраску в зависимости от pH среды.

2. *Методы окисления-восстановления (редоксиметрия)* – в основе лежит процесс передачи электрона (реакция ОВР). В зависимости от используемых в анализе титрованных растворов окислителей или восстановителей, эти методы подразделяют:

- перманганатометрия, рабочий раствор KMnO_4 является окислителем; определяют Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- ;

- иодометрия, рабочий раствор I_2 – окислитель, вспомогательный раствор KI – восстановитель; определяют KMnO_4 , MnO_2 , Cl_2 , Na_2SO_3 , Cu^{2+} ;

- хроматометрия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель;

- броматометрия, KBrO_3 – окислитель;

- ванадатометрия, рабочий раствор NH_4VO_3 – окислитель;

- цериметрия, окислитель и рабочий раствор – соединения Ce (IV) .

3. *Методы осаждения* – определяемый элемент переходит в осадок. В зависимости от применяемого рабочего раствора существуют:

- аргентометрия (AgNO_3);

- роданометрия (NH_4CNS);

– меркурометрия (Hg_2^{2+}).

4. *Методы комплексообразования* основаны на образовании комплексных ионов. Наибольшее значение среди методов комплексообразования имеет *комплексометрия*, титрант – динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или комплексон III (устаревшее название трилон Б).

Из перечисленных выше методов довольно часто применяют метод нейтрализации, а также метод, основанный на реакциях, продуктом которых являются малорастворимые соединения (осадительное титрование). Более важны для аналитической практики окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции). Быстро развиваются комплексометрические методы титрования.

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе:

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) вступающие в реакцию вещества должны реагировать в строго определенных количественных (стехиометрических) соотношениях;

2) протекающие реакции между определяемым веществом и титрантом должны протекать быстро и практически до конца;

3) реакции не должны мешать посторонние примеси, присутствующие в анализируемом образце;

4) точка эквивалентности должна фиксироваться точно и четко с помощью индикаторов, физико-химическим методом или другим способом;

5) реакции должны, по возможности, протекать при комнатной температуре;

6) побочные реакции должны отсутствовать и не искажать результат анализа.

Способы титрования

По способу титрования в химическом анализе используются следующие методы: метод прямого, обратного и косвенного (заместительного) титрования.

Прямое титрование – раствор определяемого вещества *A* непосредственно титруют эквивалентным количеством стандартного раствора *B* в присутствии индикатора.

Обратное титрование (по остатку) – к исследуемому раствору вещества *A* добавляют в избытке определенный объем стандартного реагента *B* (*V*), реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток этого реагента, не вошедшего в реакцию с

анализируемым веществом, титруют затем стандартным раствором другого реагента B_1 (V_1), а содержание анализируемого вещества находят по разности между общим количеством прибавленного реагента и оставшимся в растворе после того, как реагент полностью прореагирует с определяемым веществом. Эта разность показывает количество прореагировавшего реагента, которое эквивалентно количеству определяемого вещества.

Косвенный способ титрования (заместительное титрование) применяют, если определяемые компоненты не взаимодействуют со стандартным раствором или не реагируют в стехиометрическом отношении. В этом случае вместо определяемого вещества титруют его заместитель, который должен реагировать как с определяемым веществом, так и с реагентом-титрантом.

Реверсивное титрование, при котором определяемое вещество выполняет роль титранта, т.е. раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор или растворенную навеску установочного вещества.

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования заключается в титровании одинаковых порций раствора (аликвот V_a), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема V_k , в которой растворена навеска анализируемого вещества.

Метод отдельных навесок заключается в титровании нескольких точных навесок вещества, взвешенных на аналитических весах и растворенных в произвольном объеме дистиллированной воды (или другого растворителя). Этот метод более точен, благодаря большей точности при взвешивании по сравнению с измерением объема по бюретке, используемой для титрования; не требуется мерная колба и пипетка.

Техника приготовления стандартных растворов

Растворы точно известной концентрации (стандартные, титрованные) готовят или по точной навеске (первичный стандарт) или по приблизительной навеске с последующей *стандартизацией* (установление N и T) раствора по первичному стандарту какого-либо установочного вещества (вторичный стандарт).

Первичный стандартный раствор готовят из *установочных веществ*, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) иметь строго определенный состав (формула) и не изменять его

при хранении;

2) вещества не должны содержать посторонних примесей и соответствовать степени чистоты, соответствующей марке «х.ч.»;

3) установочные вещества не должны быть гигроскопичными, т.е. не должны поглощать воду, углекислый газ и другие компоненты воздуха, но сравнительно хорошо должны растворяться в воде;

4) установочное вещество должно, по возможности, иметь большую эквивалентную массу для уменьшения ошибки при взвешивании.

Этим требованиям отвечают следующие установочные вещества, из которых готовят первичные стандартные растворы: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, янтарная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, KCl , NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 и т.д. Первичные стандарты готовят в мерных колбах.

Вторичный стандартный раствор точно известной концентрации (N , T) готовят из вещества, не удовлетворяющего требованиям первичного стандарта. Его готовят либо разбавлением концентрированных растворов (растворы HCl , H_2SO_4 , NaOH), либо по приближительной навеске (растворы KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2 , комплексона III и другие). Затем при помощи первичных стандартов установочных веществ титриметрически определяют точно N и T . Следует иметь в виду, что концентрационные характеристики вторичных стандартов всегда содержат большую ошибку, чем первичные стандарты.

В качестве вторичных стандартных растворов, которые называют также рабочими растворами или титрантами, применяют H_2SO_4 (стандартизируют по тетраборату натрия), KOH (стандартизируют по щавелевой кислоте), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (стандартизируют по дихромату калия) и т.д.

Таким образом, в титриметрии существует следующая последовательность определения характеристик растворов: первичный стандартный $\rightarrow$ вторичный стандартный (титрант) $\rightarrow$ исследуемый раствор.

Закон эквивалентов и правило пропорциональности

В основе расчетов результатов титриметрических определений лежит **закон эквивалентов**, в соответствии с которым *вещества, реагирующие друг с другом, взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам:*

$$n_1 = n_2,$$

$$n = \frac{N \cdot V}{1000} = \frac{T \cdot V}{M_f} = \frac{m}{M_f},$$

где n_1, n_2 – количество моль-эквивалентов анализируемого вещества и титранта, N – нормальная концентрация раствора, моль-экв/л; V – объем раствора, мл; T – титр раствора, г/мл; M_f – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль-экв;

Из закона эквивалентов следует **правило пропорциональности:** *растворы с одинаковой нормальной концентрацией реагируют друг с другом в равных объемах* (или – вещества реагируют в объемах обратнорепорциональных их нормальностям):

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

где V_1 – объем раствора анализируемого вещества, нормальная концентрация которого равна N_1 (моль-экв/л) неизвестна; V_2 – объем рабочего титрованного раствора с концентрацией N_2 (моль-экв/л).

Отсюда нормальная концентрация анализируемого вещества:

$$N_1 = \frac{V_2 \cdot N_2}{V_1}.$$

Расчет результатов в титриметрии

1. Расчет навески определяемого вещества a , г:

$$a = \frac{N_A \cdot V_A \cdot M_{f(A)}}{1000}.$$

Если в ходе анализа используют прямое или косвенное титрование, то для расчетов применяют следующие формулы:

а) расчет содержания определяемого вещества в методе пипетирования, g_A , %:

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a},$$

где V_K – объем мерной колбы, мл; V_a – объем пипетки (аликвоты), мл;

б) расчет содержания определяемого вещества в методе отдельных навесок, g_A , г:

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000}.$$

2. Расчет массовой доли определяемого вещества, ω_A , %:

$$\omega_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \cdot \frac{100}{a},$$

где a – масса навески пробы анализируемого вещества, г.

В случае использования для анализа *обратного способа титрования* для нахождения количества реагента, затрачиваемого на реакцию с определяемым веществом, необходимо использовать разность количеств веществ, которая соответствует прореагировавшему с определяемым веществом количеству реагента B .

1) расчет содержания определяемого вещества, g_A , г:

$$g_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a};$$

2) расчет массовой доли определяемого вещества, ω_A , %:

$$\omega_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \cdot \frac{100}{a}.$$

Во всех расчетах

$$N_B = N_{\text{теор}}^{0,1} \cdot K,$$

где K – поправочный коэффициент используют для нахождения практической концентрации (нормальности или титра), которая устанавливается с точностью до четырех значащих цифр по результатам титрования. Величина K определяет, с какой точностью приготовлен данный раствор, т.е. во сколько раз практическая концентрация отличается от теоретической.

Поправочный коэффициент (K) определяют по формулам:

$$K = \frac{N_{\text{практ}}}{N_{\text{теор}}} = \frac{T_{\text{практ}}}{T_{\text{теор}}},$$

поэтому во всех расчетах используют точную концентрацию стандартного раствора – титранта, определенную с помощью поправочного коэффициента (K):

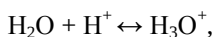
$$N_{\text{практ}} = N_{\text{теор}} \cdot K = 0,1 \cdot K$$

где 0,1 – теоретическое значение нормальной концентрации титранта для всех титрантов в лабораторном практикуме.

Во всех расчетах используется точная концентрация реагентов, которая должна быть определена до четырех значащих цифр; объем измеряется по бюретке с точностью до 0,01 мл.

Г л а в а VI. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Кислотно-основное титрование в водных растворах основано на взаимодействии между кислотой и основанием, точнее – между ионами гидроксония и гидроксила. Так как кислотно-основную реакцию называют нейтрализацией, то и метод называют *методом нейтрализации* (точнее – протолиометрией). При кислотно-основном титровании происходит реакция связывания катионов H^+ кислоты OH^- ионами основания:



При титровании происходит изменение рН раствора. Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации.

Этим методом определяют содержание кислот, оснований, солей слабых кислот и сильных оснований, солей сильных кислот и слабых оснований. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот и оснований.

Для определения точной концентрации – стандартизации, приготовления стандартных растворов оснований, необходимо иметь стандартный раствор кислоты – чаще всего хлористоводородной. Для стандартизации растворов кислот нужно иметь титрованный раствор сильного основания – чаще всего водный раствор гидроксида натрия.

Если в методе нейтрализации в качестве титранта используют стандартный раствор кислоты, то метод называют *ацидиметрией*, а если стандартный раствор сильного основания – *алкалиметрией*.

В ацидиметрии используют растворы таких сильных кислот, как хлористоводородная HCl , серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 , хлорная HClO_4 . Для анализа неорганических соединений чаще всего используют хлористоводородную кислоту, а для анализа органических соединений – хлорную кислоту. При работе с горячими растворами используют серную или хлорную кислоту.

В алкалиметрии в качестве титрантов при анализе неорганических веществ чаще всего используют стандартные растворы сильных оснований NaOH и KOH . Для анализа органических соединений используют стандартные растворы гидроксида калия, а также четвертичных аммониевых оснований состава R_4NOH , где R – алкильный радикал.

Стандартные растворы кислот устойчивы в течение длительного времени. При хранении щелочей необходимо учитывать, что они поглощают диоксид углерода из воздуха, поэтому посуду, в которой хранится титрованный раствор щелочи (желательно, парафинированная или фторопластовая, чтобы щелочь не разъедала стекло) снабжают специальными поглотительными трубками с натронной известью (аскаритом).

Приготовление и стандартизация раствора хлористоводородной кислоты

Для приготовления и стандартизации раствора хлористоводородной кислоты можно использовать фиксаналы HCl , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Стандартный раствор HCl готовят обычно разбавлением концентрированной кислоты дистиллированной водой. Чаще всего готовят раствор кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л исходя из расчета следующим образом:

1. С помощью ареометра находят плотность (ρ) концентрированной кислоты; допустим, она оказалась 1,182 г/см³. Находим по справочнику массовую долю кислоты, соответствующую этой плотности – 36,0%.

2. Определяют количество 100%-ной HCl , необходимое для приготовления 1 л 0,1М раствора кислоты:

$$m = 36,46 \cdot 0,1 \cdot 1 = 3,646 \text{ г HCl.}$$

3. Находят массу раствора хлористоводородной кислоты с концентрацией в массовых долях 36%:

$$m = 3,646 \cdot 100 : 36 = 10 \text{ г.}$$

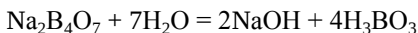
4. Определяют объем концентрированной HCl:

$$V = m \cdot \rho = 10 \cdot 1,182 = 11,82 \text{ мл.}$$

5. Для приготовления 1 л 0,1н раствора хлористоводородной кислоты нужно отмерить с помощью мерного цилиндра вместимостью 25мл около 12 мл HCl с плотностью 1,182 г/см³ и разбавить ее дистиллированной водой до объема 1 л. Полученный раствор необходимо тщательно перемешать.

Для стандартизации приготовленного раствора кислоты можно применить декагидрат тетрабората натрия (буру) Na₂B₄O₇·10H₂O или безводный карбонат натрия Na₂CO₃.

Стандартизация раствора HCl по буре. Водный раствор буры (тетрабората натрия) имеет сильно щелочную реакцию:



Титрование тетрабората натрия раствором HCl можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль кислоты (H⁺), поэтому молярная масса эквивалента буры равна:

$$M_f(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 M = 381,42/2 = 190,71 \text{ (г/моль-экв)}.$$

Преимуществом буры перед другими установочными веществами в титриметрии является большая молярная масса эквивалента, что уменьшает погрешности при взвешивании навески.

Установку титра кислоты можно проводить разными способами.

– *Способ пипетирования.*

Для приготовления 1 л 0,1н раствора буры требуется 19,071 г свежеперекристаллизованного тетрабората натрия, взвешенного с точностью до 0,0001 г. Навеску переносят с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 1 л и, обмывая воронку, приливают небольшое количество горячей дистиллированной воды, так как в холодной воде бура плохо растворяется.

Добившись полного растворения, охлаждают колбу водой под краном и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, после чего тщательно перемешивают. Титр приготовленного таким образом раствора находят делением точной навески на объем:

$$T = \frac{a}{V} = \frac{19,0710}{1000} = 0,01907 \text{ г/мл.}$$

Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) буры будет равна:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{M_f} = \frac{19,0710 \cdot 1000}{190,71} = 0,1000 \text{ моль-экв/л}$$

Величины титра и молярной концентрации эквивалента всегда должны иметь четыре значащих цифры, однако нет необходимости взвешивать точно вычисленную массу: достаточно взвесить близкое к рассчитанному точное значение массы навески.

Способ пипетирования по сравнению со способом отдельных навесок отличаются меньшей длительностью и трудоемкостью, однако он характеризуется большей погрешностью и расходом раствора стандартного вещества. Дополнительную погрешность в способе пипетирования вносит измерение объемов пипеткой и мерной колбой.

– *Способ отдельных навесок.*

Берут несколько навесок тетрабората натрия. Число навесок и титрований определяется сходимостью титрований – обычно берут не менее трех навесок. Навески необходимо брать такие, чтобы на их титрование расходовалось около 20 мл кислоты при объеме бюретки 25 мл.

Расчет навески выполняют по формуле:

$$a = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot V \cdot M_{f(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{1000}.$$

Взятые точные навески тетрабората натрия растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды (около 30 мл) и титруют приготовленным раствором кислоты в присутствии метилового красного или фенолфталеина. Если навески буры плохо растворяются в воде, то необходимо нагревание на песчаной бане до полного растворения навесок, после чего охлаждают содержимое колб и приступают к титрованию, начиная с меньшей навески. Такой порядок титрования позволяет заранее определить, что при следующих титрованиях будет расходоваться большее количество кислоты.

Титр раствора хлористоводородной кислоты устанавливают для каждой навески отдельно, после чего находят средний титр кислоты и

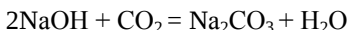
уже по нему рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и поправочный коэффициент приготовленного раствора кислоты.

Для стандартизации раствора HCl можно использовать также стандарт-титры – фиксаналы.

Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

Для приготовления и стандартизации раствора щелочи можно использовать фиксаналы NaOH, KOH, Na₂C₂O₄, H₂C₂O₄·2H₂O, (NH₄)₂C₂O₄·H₂O, HCl.

Гидроксид натрия, как и другие щелочи, хранящиеся на воздухе, всегда содержит некоторое количество воды и карбоната натрия вследствие поглощения углекислого газа по реакции:



Чтобы использовать раствор щелочи в качестве титранта, необходимо предварительно удалить карбонат. Для этого готовят концентрированный, почти насыщенный раствор щелочи, в котором карбонат плохо растворим и поэтому выпадает в осадок. После того, как такой раствор отстоится, осторожно декантируют чистый слой жидкости над осадком и разбавляют его до необходимой концентрации прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой, не содержащей углекислого газа.

Для удаления CO₃²⁻-ионов можно использовать также раствор хлорида бария, образующий с карбонатом осадок BaCO₃: на 25,0 мл аликвотной порции щелочи следует прибавить 8-10 мл 1н раствора BaCl₂ и 8 капель раствора фенолфталеина. При малом количестве фенолфталеина обесцвечивание раствора при титровании наступает раньше достижения точки эквивалентности вследствие большой чувствительности этого индикатора к CO₂. Титрование хлористоводородной кислотой можно проводить, не отделяя выпавший осадок карбоната бария. В этом случае прибавляют кислоту при осторожном перемешивании титруемого раствора с осадком BaCO₃ до полного исчезновения красной окраски. Этот метод применяют при совместном определении карбонатов и щелочи, когда содержание карбонатов мало по сравнению с щелочью. Необходимо знать, что в случае установления точки эквивалентности по метилоранжу необходимо обязательно отфильтровать образовавшийся осадок карбоната бария, иначе получатся завышенные результаты титрования вследствие того, что в реакцию с

хлористоводородной кислотой в конце титрования может вступить также и BaCO_3 .

Стандартизация раствора щелочи основана на титровании точной навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или аликвотной части стандартного раствора щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Точная концентрация раствора гидроксида натрия может быть установлена также по титрованному раствору хлористоводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте. Состав щавелевой кислоты строго соответствует формуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вместо щавелевой кислоты можно использовать также янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ – обе они титруются как сравнительно слабые двухосновные кислоты с фенолфталеином. Поскольку фенолфталеин весьма чувствителен к угольной кислоте, то при растворении навески необходимо пользоваться прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

При неправильном хранении дигидрата щавелевой кислоты наблюдается потеря некоторого количества кристаллизационной воды. Поэтому долго хранящуюся щавелевую кислоту перед выполнением анализа необходимо перекристаллизовать.

Титрованный раствор щелочи можно приготовить из фиксанала. Стандартизацию раствора гидроксида натрия выполняют так же, как и стандартизацию раствора хлористоводородной кислоты. Перед взвешиванием установочные вещества высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы, а для растворения используют свежeproкипяченную дистиллированную воду.

– *Метод пипетирования.*

Готовят раствор дигидрата щавелевой кислоты по точной навеске, которую рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V \cdot M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)},}{1000},$$

где $M_f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса эквивалента дигидрата щавелевой кислоты:

$$M_f = 1/2M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 126,06 = 63,03 \text{ г/моль-экв}$$

Для приготовления 250,0 мл 0,1н раствора щавелевой кислоты берут навеску:

$$a = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,03}{1000} = 1,5750 \text{ г}$$

Взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0001 г навеску дигидрата щавелевой кислоты количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, после чего доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Для титрования отбирают в конические колбы 3-4 аликвоты приготовленного раствора с помощью пипетки вместимостью 10-20 мл. В каждую колбу прибавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления устойчивой бледно-розовой окраски. По результатам титрования находят средний объем из сходимых значений объемов щелочи, затраченных на титрование каждой аликвоты (сходимые результаты не должны отличаться более, чем на 0,1 мл).

Нормальную концентрацию раствора щелочи рассчитывают, исходя из правила пропорциональности с учетом коэффициента разбавления следующим образом:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{V \cdot M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}, \text{ моль-экв/л}$$

здесь V – среднее арифметическое значение из сходящихся в пределах 0,2-0,3% результатов титрования (объемов щелочи V_t).

– *Метод отдельных навесок.*

Навеску дигидрата щавелевой кислоты рассчитывают, исходя из того, чтобы на ее титрование расходовалось не более 20 мл 0,1н раствора щелочи:

$$a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 20 \cdot 63}{1000} = 0,1262 \text{ г.}$$

На аналитических весах взвешивают методом отсыпания три навески дигидрата щавелевой кислоты, растворяют их в произвольном объеме дистиллированной воды (желательно воду предварительно прокипятить для удаления углекислого газа и охладить). Объем воды примерно должен соответствовать 25-30 мл. Колбы, в которые переносятся навески, необходимо предварительно пронумеровать. После растворения навесок в каждую колбу прибавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления устойчивой розовой окраски.

Титр раствора щелочи вычисляют по объему щелочи, затраченному на титрование каждой навески по формуле:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{f(\text{NaOH})}}{V_{\text{NaOH}} \cdot M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}$$

Затем находят средний титр щелочи по найденным сходимым значениям титра для каждой навески, а также молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалента гидроксида натрия:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{M_{f(\text{NaOH})}},$$

где T_{NaOH} – средний титр из рассчитанных титров для каждой навески, $M_{f(\text{NaOH})}$ – молярная масса эквивалента (равна молярной массе) гидроксида натрия.

Стандартизация раствора щелочи по титрованному раствору хлористоводородной кислоты. В конические колбы отбирают аликвотные порции (не менее трех) раствора щелочи и приливают по 1-2 капли метилового оранжевого. Содержимое каждой колбы титруют стандартным раствором кислоты сначала быстро, а в конце титрования медленно, по каплям, до перехода желтой окраски в оранжевую. По результатам титрования рассчитывают нормальную концентрацию раствора щелочи на основании правила пропорциональности

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где V_{HCl} – объем кислоты по бюретке, израсходованный на титрование щелочи; V_{NaOH} – объем пипетки, которой отбирались аликвотные части (аликвоты) взятой для титрования щелочи.

Затем находят среднее арифметическое значение молярной концентрации щелочи при условии, что ее значения различаются не более чем на 0,2-0,3%, а при большем расхождении результатов проводят повторное титрование.

Расчет pH в растворах различных электролитов

Сильные кислоты: все галогеноводородные кислоты, кроме фтористоводородной, азотная, хлорная и некоторые другие кислоты. В водных растворах таких кислот протолитическое равновесие полно-

стью смещено вправо, и поэтому концентрация ионов водорода в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты, а концентрация аниона не зависит от кислотности раствора. Например, в 0,001М растворе HNO_3 концентрация ионов водорода также равна 0,001 моль/л, а $\text{pH} = 3$.

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}};$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}}.$$

Сильные основания: водные растворы гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, например, NaOH , RbOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Так как они диссоциированы также практически нацело, в растворах сильных оснований концентрация OH^- - ионов равна концентрации соответствующего гидроксида:

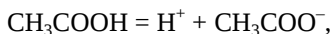
$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}},$$

$$\text{pOH} = \text{p}C_{\text{осн}},$$

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

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}.$$

Слабые кислоты: фтористоводородная, азотистая, все органические кислоты, например, муравьиная, уксусная, акриловая. В водном растворе слабые кислоты диссоциированы лишь частично. Например, в водном растворе уксусной кислоты существует равновесие:



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

В соответствии с уравнением диссоциации $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равна $[\text{H}^+]$ Равновесную концентрацию слабой кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ можно приближенно считать равной общей концентрации (обозначаемой $C_{\text{к-ты}}$) и тогда выражение для константы диссоциации слабой кислоты приобретает следующий вид:

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к-ты}}},$$

Отсюда получаем формулы для вычисления концентрации водородных ионов и pH в водных растворах слабых кислот:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{к-ты}}}, \\ -\lg [\text{H}^+] &= -1/2 \lg(K_{\text{к-ты}} + C_{\text{к-ты}}), \\ \text{pH} &= 1/2(\text{p}K_{\text{к-ты}} + \text{p}C_{\text{к-ты}}). \end{aligned}$$

Следует не забывать, что к слабым электролитам условно относят все соединения, для которых константа диссоциации меньше $2 \cdot 10^{-2}$.

Слабые основания: гидроксид аммония, алифатические и ароматические амины и их замещенные. Равновесия в растворах слабых электролитов рассчитываются аналогично. Например, в растворе NH_4OH существует равновесие:



Константа диссоциации слабого основания:

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

В этом случае концентрация катиона слабого основания равна концентрации ионов OH^- , а равновесная концентрация недиссоциированных молекул слабого основания приближенно равна (без учета диссоциации слабого электролита) исходной концентрации слабого основания. Отсюда имеем:

$$\begin{aligned} K_{\text{осн}} &= \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{осн}}}, \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}, \\ -\lg [\text{OH}^-] &= -1/2 \lg(K_{\text{осн}} + C_{\text{осн}}), \\ \text{pOH} &= 1/2(\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}}), \\ \text{pH} &= 14 - 1/2(\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}}). \end{aligned}$$

Кислотный буфер. Равновесие в растворе ацетатного буферного раствора (CH_3COOH и CH_3COONa) можно представить схемой:



Здесь основным поставщиком анионов является сильный электролит – ацетат натрия, так как слабая уксусная кислота образует при диссоциации незначительное количество CH_3COO^- , то

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}},$$

т.е. концентрация аниона в буферной смеси равна концентрации соли.

Но так как диссоциация слабой кислоты невелика и, к тому же подавляется присутствием одноименных ионов соли, то можно приравнять концентрацию недиссоциированных молекул слабой кислоты к ее общей концентрации.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}}.$$

Вследствие этого для равновесия в ацетатном буфере имеем следующее выражение константы диссоциации:

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [\text{H}^+]}{C_{\text{к-ты}}} \text{ или}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к-ты}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{т.к. } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \text{ то}$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} \text{ или}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \text{p}C_{\text{соли}} + \text{p}C_{\text{к-ты}}.$$

Основной буфер. Например, в буферном растворе, состоящем из гидроксида аммония и хлорида аммония, имеем:



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{осн}}} \text{ или}$$

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

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

Для перехода от концентрации ионов $[\text{OH}^-]$ к pH используем выражение для ионного произведения воды:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{или} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

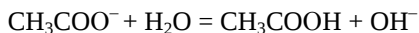
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{соли}},$$

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

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

Здесь $K_{\text{осн}}$ (K_b) – константа основности, а $\text{p}K_{\text{осн}}$ – ее силовой показатель.

Гидролиз по аниону. Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами слабых кислот, гидролизуются по аниону.



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

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

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

так как $[\text{H}_2\text{O}]$ в растворе постоянна, а произведение двух констант $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ – тоже величина постоянная, то получим новую величину – *константу гидролиза соли*:

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

Числовое значение $K_{\text{гидр}}$ можно найти на основе двух величин – ионного произведения воды и константы диссоциации уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W, \quad \text{откуда}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K_W \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{к-ты}}}.$$

Для получения формулы вычисления pH среды, образующейся в результате гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований, проведем несложные преобразования:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ – так как при гидролизе получают одинаковые концентрации этих ионов;

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ – так как имеем соль – сильный электролит.

В результате получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{к-ты}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}},$$

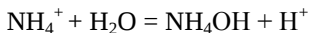
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_W \cdot \frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{к-ты}}}},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]},$$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_W - \text{p}C_{\text{соли}} + \text{p}K_{\text{кисл}}),$$

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

Гидролиз по катиону. Соли, образованные катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизуются по катиону.



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

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

Числовое значение $K_{\text{гидр}}$ находим аналогично:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, \quad \text{откуда} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K_w \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}},$$

так как $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{соли}}$,

$$\text{то получим:} \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}},$$

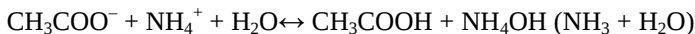
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}},$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_w - \text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{соли}}),$$

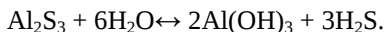
$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_{\text{осн}} - 1/2 \lg C_{\text{соли}}.$$

Гидролиз по катиону и аниону. Это гидролиз полного или необратимого гидролиза солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, например, NH_4F , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 . Продуктами гидролиза таких солей являются слабые кислоты и слабые основания, так как одновременно связываются катионы H^+ и OH^- воды. При этом среда может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной в зависимости от величины констант электролитической диссоциации кислот и оснований, образующих эти соли. Например, в результате гидролиза ацетата аммония $\text{pH} = 7$, так как константы диссоциации уксусной кислоты и раствора аммиака практически одинаковы (разница в том, что в первом случае это константа кислотности, а во втором – основности).

Реакция гидролиза:



Большинство солей этого типа полностью разлагается водой, например:



Поэтому в водном растворе сульфид алюминия не существует вследствие необратимого гидролиза этой 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 в процессе гидролиза. Например, константа равновесия для процесса гидролиза ацетата аммония имеет следующий вид:

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

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

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}}}$$

Так как

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_4\text{OH}], \text{ а } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = C_{\text{соли}},$$

то получим:

$$\frac{K_W}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{(C_{\text{соли}})^2}$$

Концентрацию $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ выражаем на основе константы электролитической диссоциации кислоты:

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

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

$$\frac{K_W}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{(K_{\text{к-ты}})^2 \cdot (C_{\text{соли}})^2}$$

$$\frac{K_W}{K_{\text{осн}}} = \frac{(C_{\text{соли}})^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{\text{к-ты}} \cdot (C_{\text{соли}})^2}$$

$$\frac{K_W}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{к-ты}}}$$

Отсюда получаем формулы для вычисления $[\text{H}^+]$ и pH при гидролизе солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_W \cdot \frac{K_{\text{к-ты}}}{K_{\text{осн}}}},$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{к-ты}} - 1/2 \text{p}K_{\text{осн}}.$$

Как видно из полученных формул, концентрация водородных ионов или pH в растворе солей, гидролизующихся по катиону и аниону, не зависит от концентрации данной соли.

Полученные формулы для расчета pH различных электролитов сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Формулы для расчета pH

Тип электролита	Расчетная формула
Сильная кислота	$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}}$
Сильная основание	$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}$
Слабая кислота	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{к-ты}} + \text{p}C_{\text{к-ты}})$
Слабое основание	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}})$
Кислотный буфер	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$
Основной буфер	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}}$

Кривые кислотно-основного титрования

В процессе титрования растворов кислот или оснований pH титруемого раствора непрерывно изменяется в зависимости от объема прибавленного титранта. Если на оси абсцисс откладывать объем прибавленного стандартного раствора кислоты или щелочи, а на оси ординат – соответствующие значения pH раствора, рассчитанные в различные моменты титрования, то получим кривую титрования (рис. 2.1).

Значения pH раствора, соответствующие различным моментам титрования, вычисляют по формулам, выражающим значения концентраций водородных ионов (pH титруемого раствора) в воде, водных растворах кислот, оснований, буферных смесей и гидролизующихся солей в зависимости от состава раствора при титровании в разные его моменты.

Кривые титрования дают возможность проследить изменение pH раствора в различные моменты титрования, установить конец титрова-

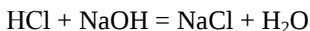
ния и сделать правильный выбор индикатора для нахождения точки эквивалентности.

По мере титрования растворов кислоты или основания соответствующим титрантом происходит изменение среды из кислой в щелочную, или, соответственно, из щелочной в кислую. Если в начале титрования pH раствора изменяется медленно, то вблизи точки эквивалентности происходит более или менее резкое изменение pH и наблюдается *скачок титрования*. В случае титрования слабой кислоты слабым основанием этот скачок не имеет ярко выраженного характера.

Скачок титрования соответствует объему прибавленного титранта вблизи точки эквивалентности (например, если титруют 100 мл одноосновной кислоты раствором щелочи той же концентрации, то скачок титрования начинается при 99,9 мл и заканчивается при 100,1 мл прибавленного титранта).

По величине скачка титрования судят о возможности выполнения данного титрования. Если скачок на кривой титрования мал или вообще вырожден в точку перегиба, то титрование выбранного вещества данным титрантом невозможно. Обычно в качестве титрантов используют сильные электролиты – растворы сильных кислот и щелочей.

Кривая титрования сильной кислоты щелочью



Предположим, что для титрования взято 100 мл 0,1 н раствора HCl, который титруется 0,1 н раствором NaOH. В процессе титрования происходит снижение концентрации раствора HCl из-за непрерывной нейтрализации кислоты. Скачок титрования начинается при добавлении 99,9 мл титранта и заканчивается при 100,1 мл прибавленного титранта. В точке «100» наступает полная нейтрализация кислоты. Так как соль сильного основания и сильной кислоты не способна к гидролизу, величина pH этой точки (точки эквивалентности) равна семи. При дальнейшем титровании в растворе накапливается избыток щелочи.

Вычисление pH сильных кислот и оснований проводят по формулам:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}.$$

При расчетах необходимо учитывать разбавление титруемого раствора в процессе титрования, концентрация которого изменяется по следующим формулам:

- до точки эквивалентности (левая ветвь кривой):

$$C = \frac{(100 - V) \cdot N}{100 + V};$$

- в точке эквивалентности (соответствует объему прибавленного титранта 100 мл):

$$C = \frac{100 \cdot N}{200};$$

- после точки эквивалентности (правая ветвь кривой):

$$C = \frac{(V - 100) \cdot N}{100 + V},$$

где V – объем прибавленного титранта, мл; «100» – объем исходного раствора, мл; C – концентрация титруемого раствора в различные моменты титрования; N – исходная нормальная концентрация титранта.

Например, в точках, соответствующих скачку титрования, расчет pH проводят следующим образом:

- а) для объема прибавленной щелочи 99,9 мл:

$$C_{\text{к-ты}} = (100 - 99,9 / 100 + 99,9) \cdot 0,1 = 0,1 \cdot 0,1 / 199,9 = 0,01 / 199,9 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 5 = 4,3$$

- б) для объема прибавленной щелочи 100,1 мл:

$$C_{\text{осн}} = (100,1 - 100,0) / 100,0 + 100,1 \cdot 0,1 = 0,1 \cdot 0,1 / 200,1 = 0,01 / 200,1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{pH} = -\lg 2 \cdot 10^{-10} = 10 - \lg 2 = 9,7$$

Кривая титрования сильной кислоты щелочью приведена на рис. 4.1.

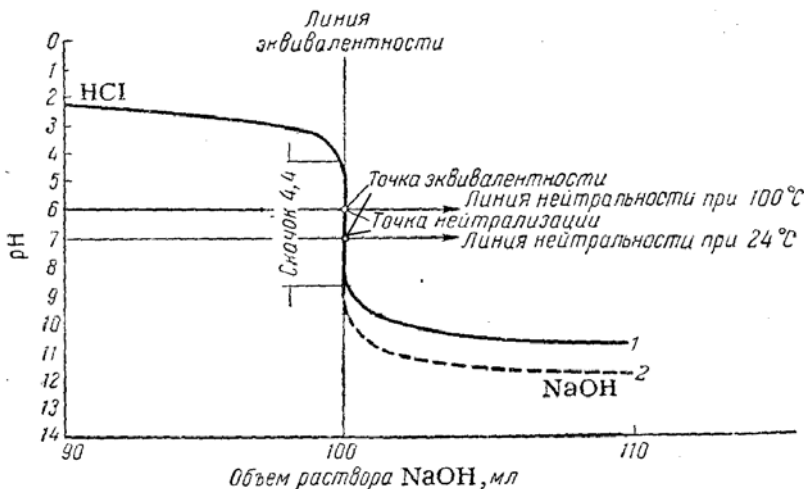
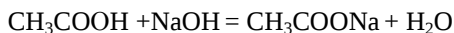


Рис. 4.1. Кривая титрования соляной кислоты ($V_{\text{к-ты}}=100$ мл) щелочью: 1 – при 100°C ; 2 – при 24°C

Как видно, скачок титрования ярко выражен, а увеличение температуры приводит к уменьшению скачка титрования. Увеличение концентрации титруемого раствора приводит к увеличению скачка титрования.

При титровании щелочи сильной кислотой происходит обратное изменение pH титруемого раствора из щелочной области в кислую: если двигаться вдоль кривой титрования слева направо - имеем ход изменения pH при титровании сильной кислоты щелочью, а если наоборот – движение справа налево соответствует изменению pH при титровании щелочи кислотой. В этих случаях точка эквивалентности совпадает с моментом нейтрализации вследствие образования негидролизующейся соли с $\text{pH}=7$.

Титрование слабой кислоты щелочью



Предположим, что для титрования взято 100 мл 0,1н раствора CH_3COOH , который титруется 0,1н. раствором NaOH .

Расчет $[\text{H}^+]$ и pH в процессе титрования:

До начала титрования

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{К-Ты}} + \text{p}C_{\text{К-Ты}}),$$

где $K_{\text{К-Ты}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{К}} = 0,1$ моль-экв/л.

Если прилить к титруемой уксусной кислоте 50; 90; 99,9 мл 0,1н раствора NaOH, то наряду со свободной CH_3COOH в растворе появится продукт нейтрализации уксусной кислоты – ацетат натрия. Уксусная кислота с ее солью образует кислотный буферный раствор.

Во всех промежуточных точках титрования, предшествующих точке эквивалентности, расчет $[\text{H}^+]$ проводят по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{К-Ты}} - \lg \frac{C_{\text{К-Ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

где $C_{\text{соли}}$ – концентрация соли, которую рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{соли}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}}$$

В точке эквивалентности образуется CH_3COONa – соль, гидролизующаяся по аниону:



Чем слабее кислота, тем больше равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, $[\text{OH}^-]$ в растворе определяется способностью к диссоциации слабой кислоты, т.е. значением ее константы диссоциации.

Расчет pH в точке эквивалентности ведут по формуле:

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

После точки эквивалентности среда щелочная, т.к. при дальнейшем титровании в растворе накапливается избыток титранта и pH в области 101-200 мл вычисляют по формуле

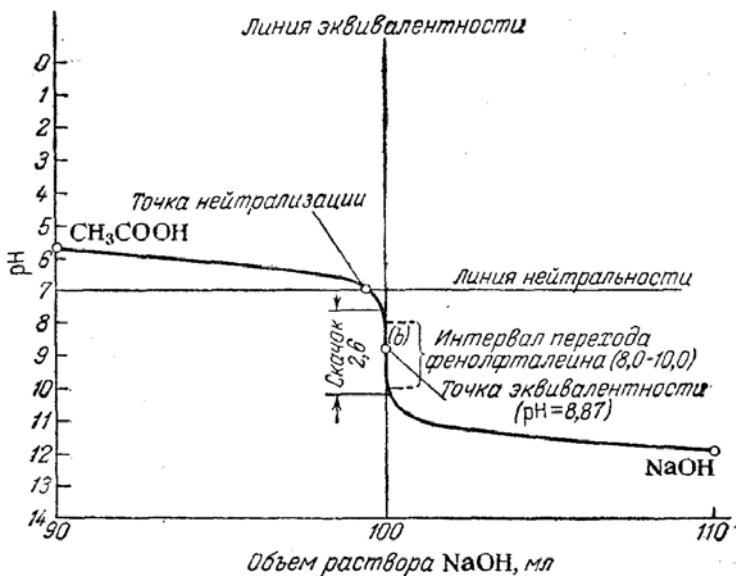
$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}$$

Результаты титрования CH_3COOH раствором NaOH представлены в табл. 4.2. На основании этих данных строят кривую титрования CH_3COOH раствором NaOH (рис. 4.2).

Таблица 4.2

Результаты расчетов значений pH при титровании CH_3COOH раствором NaOH

Объем NaOH, мл	$[\text{H}^+]$, моль/дм ³	pH
50,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
90,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,69
99,9	$1,8 \cdot 10^{-5}$	7,74
100,0	$1,9 \cdot 10^{-9}$	8,72
100,1	10^{-10}	10,00
101,0	10^{-11}	11,00
110,0	10^{-12}	12,00

Рис. 4.2. Кривая титрования CH_3COOH раствором NaOH

При титровании слабых кислот точка эквивалентности не соответствует точке нейтрализации вследствие гидролиза образующихся солей и находится в слабощелочной области. Кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности.

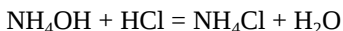
Скачок титрования невелик. Чем меньше скачок титрования, тем

труднее выбрать индикатор. Величина скачка титрования зависит от концентрации и температуры, а также константы диссоциации кислоты. Если $K_{\text{к-ты}}$ меньше 10^{-7} , вообще эту кислоту оттитровать раствором щелочи нельзя, так как почти нет скачка титрования.

В момент, когда прибавлено половина титранта, концентрация кислоты равна концентрации образовавшейся соли, в результате чего имеем:

$$C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}}$$

Кривая титрования слабого основания сильной кислотой



В области 0-5 мл прибавленного титранта pH раствора вычисляют по формуле слабого основания

$$\text{pH} = 14 - 1/2(\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}}).$$

По мере титрования в растворе накапливается соль – хлорид аммония. Смесь слабого основания и его соли представляет собой щелочной буферный раствор, поэтому вычисление pH в точках 10-99 мл проводят по формуле

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

В точке эквивалентности (точка «100») все основание переходит в соль. Соль слабого основания и сильной кислоты легко гидролизуеться с отщеплением свободных протонов (по катиону). Поэтому точка эквивалентности находится в кислой области. Вычисление pH ведут по формуле

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

При дальнейшем титровании в растворе накапливается избыток сильной кислоты (титранта) и вычисление pH в точках 101-200 мл ведут по формуле

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}}.$$

Кривая титрования слабого основания приведена на рис.4.3.

При титровании слабых оснований точка эквивалентности не соответствует точке нейтрализации вследствие гидролиза образующихся солей и находится в слабокислой области. В момент, когда прибавлено половина титранта, концентрация титруемого основания равна концентрации образовавшейся соли, в результате чего имеем:

$$C_{\text{осн}} = C_{\text{соли}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}}$$

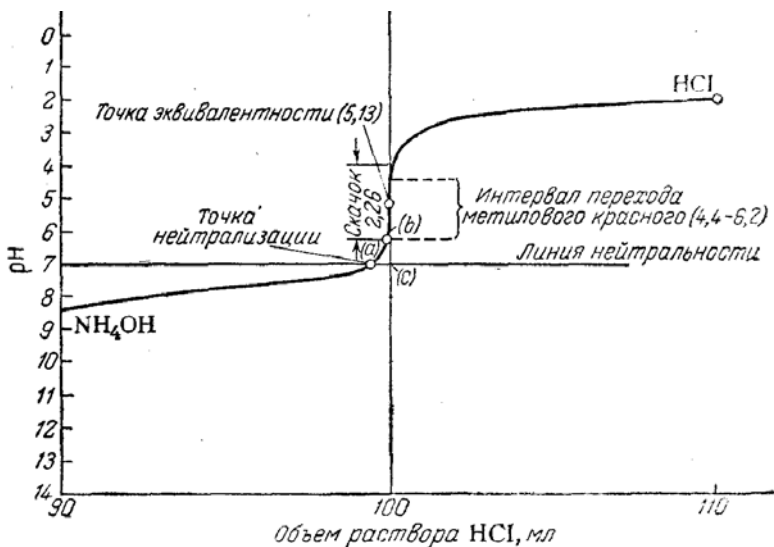


Рис. 4.3. Кривая титрования гидроксида аммония раствором HCl

Кривые титрования дают возможность проследить изменение pH раствора в различные моменты титрования, установить конец титрования и сделать правильный выбор индикатора для нахождения точки эквивалентности.

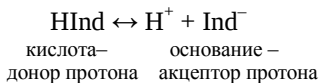
Индикаторы метода нейтрализации. Причины изменения окраски кислотно-основных индикаторов

В процессе нейтрализации не происходит изменение окраски раствора, поэтому используют кислотно-основные индикаторы, с помощью которых устанавливают точку эквивалентности.

Кислотно-основные индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ионы имеют разную окраску, которая изменяется в зависимости от pH раствора.

Наибольшее применение в методе нейтрализации имеют индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый.

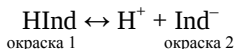
Диссоциация таких индикаторов в растворах происходит по схеме:



Окраска молекулярной (HInd) и анионной (Ind⁻) форм различается.

Существуют различные теории, объясняющие поведение кислотно-основных индикаторов в кислой и щелочной среде.

1. **Ионная теория.** Практически индикаторы применяли давно, но первая попытка в объяснении их действия была сделана в 1894 году Оствальдом, создавшим так называемую *ионную теорию*. Согласно этой теории индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях.



Смещение химического равновесия в сторону молекулярной или ионной форм данного индикатора объясняет изменение окраски индикаторов при изменении концентрации водородных ионов. Если равновесие смещено вправо, то в растворе преобладает ионная форма индикатора с характерной окраской 2, а если влево, то раствор приобретет окраску 1, свойственную молекулярной форме индикатора вследствие смещения равновесия в левую сторону. При определенном соотношении количеств молекулярной и ионной форм индикатора раствор приобретает переходную – промежуточную окраску, вызываемую смешиванием двух различных цветов молекулярной и ионной форм.

Например, индикатор метиловый оранжевый обладает кислотными свойствами, его $pK = 3,7$, и поэтому в нейтральном и щелочном растворе имеет желтую окраску, характерную для его ионной формы. В то же время для фенолфталеина с $pK = 9,2$ (кислотность очень мала) равновесие смещено в сторону молекулярной формы индикатора и поэтому раствор не имеет окраски – бесцветен в нейтральной и кислой среде. В кислом растворе метилоранж окрашен в розово-красный цвет, так как преобладает его ионная форма. Смешение красного и желтого цветов, характерных для обеих форм индикатора, приводит к появлению промежуточной оранжевой окраски, наблюдаемой в конце титрования при $pH = 4$. В щелочном растворе с фенолфталеином появляется малиновая окраска, свойственная ионной форме индикатора, а конец титрования определяют в момент появления розовой окраски.

Хромофорная теория. В процессе диссоциации индикатора происходит таутомерная перегруппировка, приводящая к изменению

строения молекулы, обуславливающего окраску соединения. Поэтому хромофорная теория дополняет ионную теорию индикаторов.

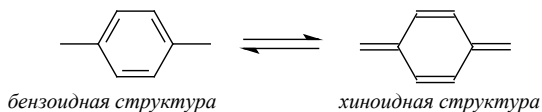
Окраска веществ зависит от наличия в их молекуле особых атомных группировок – *хромофоров*. Хромофор в органических соединениях чаще всего представляет систему сопряженных (чередующихся) простых и двойных связей. Чем больше длина цепи сопряжения, тем более сильно окрашено вещество.

Примеры хромофорных группировок: $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{C}=$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{N}$; $-\text{N}=\text{N}-$; $=\text{C}=\text{C}=$; $=\text{C}=\text{O}$.

Присутствие некоторых группировок вызывает углубление цвета окрашенного вещества, их называют *ауксохромами*. К ним относят, прежде всего, гидроксильную группу $-\text{OH}$, аминогруппу $-\text{NH}_2$ и замещенные аминогруппы $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$.

В процессе таутомерной перегруппировки хромофорная группа или разрушается, вследствие чего индикатор обесцвечивается, или превращается в другой хромофор, в результате чего индикатор меняет свой цвет. Первый тип таутомерной перегруппировки характерен для одноцветных индикаторов (типа фенолфталеина), второй – для двухцветных индикаторов (типа метилоранжа). Например, в водных растворах анион метилоранжа имеет желтую окраску, а в присутствии кислот – красную. Это связано с явлением бензоидно-хиноидной таутомерии.

Различные таутомерные формы индикаторов имеют различную окраску растворов, меняющуюся при действии кислот или оснований в процессе титрования. Считают, что индикаторные свойства кислотно-основных индикаторов обусловлены существованием таутомерных переходов – превращений бензоидной формы в хиноидную или наоборот



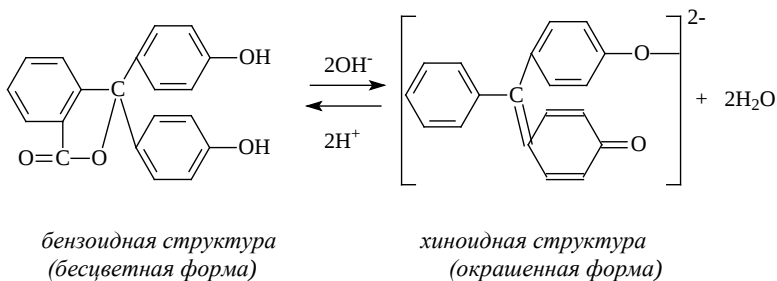
Таким образом, изменение окраски индикатора связано с появлением или исчезновением хромофорных групп или когда вместо одних хромофорных групп появляются другие. Если же хромофорные группы превращаются в нехромофорные, то окраска раствора исчезает.

Ионно-хромофорная теория – общая, объединяет первые две: изменение цвета кислотно-основных индикаторов связано со смещением ионных равновесий индикаторов, сопровождающихся одновременным изменением их структуры и происходящих вследствие после-

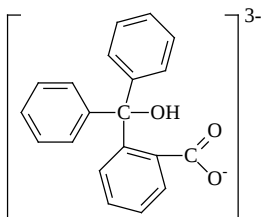
довательного присоединения ионов водорода при действии кислот или отнятия ионов H^+ при действии щелочей.

Из всего вышесказанного можно заключить, что у бесцветных или слабоокрашенных органических соединений появление или углубление окраски связано с введением в их молекулы хромофоров и ауксохромоов, приводящим к увеличению числа сопряженных связей, по которым происходит свободный переход электронов. Это вызывает повышение или углубление цвета химического соединения, так как между строением органических соединений и их цветностью существует определенная зависимость, обуславливаемая наличием большого числа сопряженных связей и существованием специфического электронного распределения. Для кислотно-основных индикаторов наиболее важными причинами изменения окраски являются изменения соотношения количеств молекулярной и ионной форм индикатора, происходящее под влиянием кислот или оснований, а также появление или исчезновение хромофорных групп или превращение одних хромофорных групп в другие.

Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам. В кислой и нейтральной среде при pH меньше 8 его молекулы не содержат хиноидной группировки и поэтому не имеют окраски – бесцветны. В щелочной среде в интервале pH 8-10 образуется анион, который содержит хиноидную группировку, являющуюся сильным хромофором, вследствие чего появляется малиновая окраска.

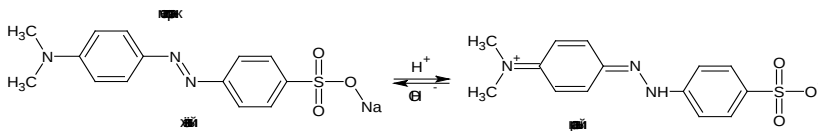


Дальнейшее увеличение pH раствора (до 13) при добавлении большого избытка щелочи приводит к новой перегруппировке индикатора и образованию трехзарядного аниона (соли фенолфталеина), где отсутствует хиноидная группировка, и, как следствие этого, происходит исчезновение малиновой окраски – раствор вновь обесцветится:



бензоеидная структура
(бесцветная форма)

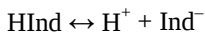
Метиловый оранжевый (метилоранж) является двухцветным индикатором: при pH меньше 3,1 он имеет красную (ярко розовую) окраску, а при pH больше 4,4 – желтую окраску; в интервале pH 3,1-4,4 он оранжевый. Это связано с присоединением протона кислоты к азоту азогруппы с превращением в более ярко окрашенный ион, который содержит хиноидную группировку. При недостатке кислоты и в щелочной среде происходит исчезновение сильного хромофора – обратный переход в бензоеидную группу и в результате этого появляется менее интенсивная – желтая окраска.



Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10%, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц более 90%.

Основные характеристики индикаторов

Константа диссоциации – величина, характеризующая способность молекул индикаторов диссоциировать в нейтральной среде согласно уравнению:



Как и для любой обратимой реакции, приведенное равновесие между молекулярной и ионной формами любого индикатора подчиня-

ется закону действующих масс и количественно характеризуется величиной константы диссоциации:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Интервал перехода окраски индикатора – это область значений pH, внутри которой происходит изменение (переход) его окраски (ΔpH), рассчитывают по формуле:

$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}} \pm 1,$$

где $\text{p}K_{\text{инд}} = -\lg K_{\text{инд}}$; $K_{\text{инд}}$ – константа диссоциации (ионизации) индикатора.

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \text{ или } \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

После логарифмирования получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Глаз человека способен уловить изменение окраски индикатора, если отношение $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ будет равно 10 или 0,1, т.е. эти концентрации должны отличаться в 10 раз. В интервале отношений $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ от 10 до 0,1 наблюдается промежуточная окраска индикатора. Отсюда получим выражение для вычисления интервала перехода кислотно-основного индикатора:

$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}} \pm 1,$$

Интервал перехода окраски зависит от природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор.

Показатель титрования (pT) – оптимальное значение pH, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, эта величина определяет пригодность индикатора. Величина pT должна соответствовать значению pH в точке эквивалентности. Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому в таких системах

$$\text{pT} = \text{p}K_{\text{инд}}$$

Основные требования, предъявляемые к индикаторам, – минимальный интервал изменения окраски (табл. 4.3) и ее стабильность; резко различная окраска индикатора при близких значениях рН а также обратимость изменения окраски.

Таблица 4.3

Характеристики некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикаторы	Интервал перехода окраски ΔpH	Показатель титрования рТ
тропеолин	1,4 – 3,2	2,0
метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0
метилловый красный	4,4 – 6,2	5,5
лакмус	5,0 – 8,0	7,0
фенолфталеин	8,2–10,0	9,0
тимолфталеин	9,4–10,6	10,0

Выбор кислотно-основных индикаторов

Правильный выбор индикатора является важнейшим условием при титровании. При выборе индикаторов можно руководствоваться основным правилом:

интервал перехода окраски ΔpH выбранного индикатора должен совпадать со скачком титрования (или входить в его область), а показатель титрования индикатора рТ соответствовать значению рН в точке эквивалентности.

Для правильного выбора кислотно-основных индикаторов также учитывают следующие практические правила:

1) При титровании сильных кислот или оснований сильными электролитами можно использовать любые индикаторы, изменяющие свою окраску в интервале рН от 4 до 10.

2) При титровании слабых кислот сильными основаниями необходимо использовать индикаторы, изменяющие свою окраску в щелочной среде; нельзя применять индикаторы типа метилового оранжевого – с интервалом перехода в кислой области.

3) При титровании слабых оснований сильными кислотами индикаторы должны изменять свою окраску в кислой среде; нельзя применять индикаторы типа фенолфталеина с интервалом перехода в щелочной области.

4) При титровании сильных многоосновных кислот (например, серной) или многокислотных оснований (например, гидроксида бария) в результате нейтрализации образуются средние соли и наблюдается один скачок титрования. Если величины ступенчатых констант диссо-

циации сильно отличаются друг от друга (примерно в 10000 раз), то такие соединения будут иметь несколько скачков титрования и, при условии правильного выбора индикатора, могут быть оттитрованы до одно-, двух- и трехзамещенных солей.

Более точный выбор индикатора производится по кривым титрования на основании скачка титрования и значения рН в точке эквивалентности.

Если индикатор выбран правильно, то индикаторную ошибку не принимают во внимание; если же индикатор выбран неправильно, то индикаторная ошибка превышает допустимую погрешность и может достигнуть очень большой величины, с чем необходимо считаться при титровании. При неправильном выборе индикатора возникают различного типа индикаторные ошибки.

Ошибки кислотно-основного титрования

Результаты определения содержания какого-либо компонента при проведении количественного анализа всегда отличаются от его истинного значения. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и имеют различную природу.

1. **Субъективные ошибки** обусловлены несовершенством измерительных приборов и глаза, неточностью взвешивания. Для уменьшения этих ошибок следует пользоваться градуированной измерительной посудой (бюретки, пипетки, мерные колбы и т.д.). Расход титранта в бюретке должен быть не менее 15-25 см³.

2. **Индикаторные ошибки.** Иногда индикаторную ошибку титрования называют просто ошибкой титрования, т.е. величина, найденная в конечной точке, за вычетом величины, отвечающей точке эквивалентности. Такое определение универсально и справедливо для всех титриметрических методов. Эти ошибки обусловлены тем, что титрование должно быть закончено при рН = 7, а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах.

– H^+ -ошибка – *водородная ошибка титрования* обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щелочью ($H^+_{нед}$) или перетитрованием сильного основания сильной кислотой ($H^+_{пер}$). Эта ошибка обусловлена присутствием H^+ -ионов в конечной точке титрования.

– OH^- -ошибка – *гидроксильная ошибка* обусловлена недотитрованием сильного основания сильной кислотой (отрицательная ошибка) или перетитрованием сильной кислоты сильным основанием (положительная ошибка).

– HA -ошибка – *кислотная ошибка*, вызываемая присутствием в

титруемом растворе в конце титрования нейтральных молекул недотитрованной слабой кислоты.

– *КтОН-ошибка* – *щелочная ошибка*, вызываемая присутствием в титруемом растворе по окончании титрования нейтральных молекул недотитрованного слабого основания.

3. **Другие ошибки.** Индикатор, являясь амфолитом, реагирует с исследуемым веществом или титрантом, что зависит от его концентрации и pH раствора. Для учета подобных ошибок проводят контрольный (холостой опыт).

Г л а в а VII. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия или оксидиметрия)

Методы окислительно-восстановительного титрования – это титриметрические методы, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Обычно методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют следующим образом.

1. По характеру титранта:

– *оксидиметрические* – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

– *редоксиметрические* – методы определения окислителя с применением титранта-восстановителя.

2. По природе реагента (титранта), взаимодействующего с определяемым веществом (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Наиболее распространенные окислительно- восстановительные методы анализа

Название метода	Титрант	Уравнения полуреакций системы титранта	Особенности метода
1	2	3	4
Броматометрия	KBrO ₃	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Индикатор метиловый оранжевый; Br ₂ дает желтую окраску. Среда сильноокислая
Цериметрия	Ce(SO ₄) ₂	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	Индикатор ферроин. Среда сильноокислая
Титанометрия	TiCl ₃	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \bar{e} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	Индикатор – метиленовый голубой

Окончание табл. 4.4

1	2	3	4
Аскорби- нометрия	$C_6H_8O_6$	$C_6H_8O_6 - 2 \bar{e} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+$	Индикатор – роданид калия; вариаминовый синий для I_2 . Среда кислая
Перманганато- метрия	$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5 \bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $MnO_4^- + 4H^+ + 3 \bar{e} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ $MnO_4^- + 2H_2O + 3 \bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	Безиндикатор-ный метод, используется в широкой области pH. Розовую окраску дает $KMnO_4$
Иодо- метрия	I_2 $Na_2S_2O_3$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$ $2S_2O_3^{2-} - 2 \bar{e} \rightarrow S_4O_6^{2-}$	Индикатор-крахмал; I_2 дает коричнево-бурую окраску. Вспомогательный реагент KI. Среда слабокислая и нейтральная
Хромато- метрия	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow ^+ + 7H_2O$	Индикатор-дифениламин. Среда сильно-кислая. Cr^{3+} дает зеленую окраску

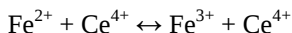
Методы редоксиметрии используют для определения прямым титрованием веществ, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, а также, используя обратное и косвенное титрование по заместителю, для других веществ, не обладающих этими свойствами.

Точку эквивалентности фиксируют с помощью редокс-индикатора, или применяется безиндикаторное титрование.

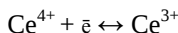
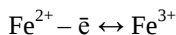
Молярная масса эквивалентов в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от ее значения в реакциях обмена. Молярная масса эквивалентов окислителя или восстановителя зависит от числа отданных или присоединенных молекулой данного вещества электронов.

Графический метод изображения окислительно-восстановительного взаимодействия

При окислительно-восстановительном титровании, например, титровании сульфата железа (II) солью церия (IV), протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция, по которой ионы железа (+2) окисляются сульфатом церия в соответствии с уравнением



В результате возникает система, выражаемая следующими полуреакциями:



$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}; \quad E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,45 \text{ В}.$$

В процессе прибавления к титруемому раствору соли церия образуется эквивалентное количество ионов трехвалентного железа.

Окислительно-восстановительные потенциалы обеих систем при установившемся равновесии равны друг другу, поэтому расчет потенциала в любой момент титрования после установления равновесия может быть сделан в соответствии с уравнением Нернста по одному из следующих уравнений

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}],$$

$$E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,45 + 0,059 \lg[\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}].$$

В точке эквивалентности между концентрациями устанавливается равновесие, поэтому имеем:

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]; \quad [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}].$$

Величина окислительно-восстановительного потенциала E с учетом общего количества участвующих в окислительно-восстановительной реакции электронов будет равна полусумме нормальных редокс-потенциалов:

$$E = 1/2 (1,45 + 0,771) = 1,110 \text{ В}.$$

Процесс окислительно-восстановительного взаимодействия можно графически изобразить в виде кривой титрования, представляющей собой график изменения окислительно-восстановительного потенциала раствора в процессе его титрования окислителем или восстановителем.

Если на оси абсцисс откладывать количество прибавленного стандартного раствора-титранта в миллилитрах в разные моменты титрования или содержание в процентах остающегося в растворе восстановителя или окислителя, то получим кривую окислительно-восстановительного титрования, представляющую собой график изменения редокс-потенциала титруемой системы в процессе титрования.

Типичная кривая оксидиметрического титрования приведена на рис. 4.4.

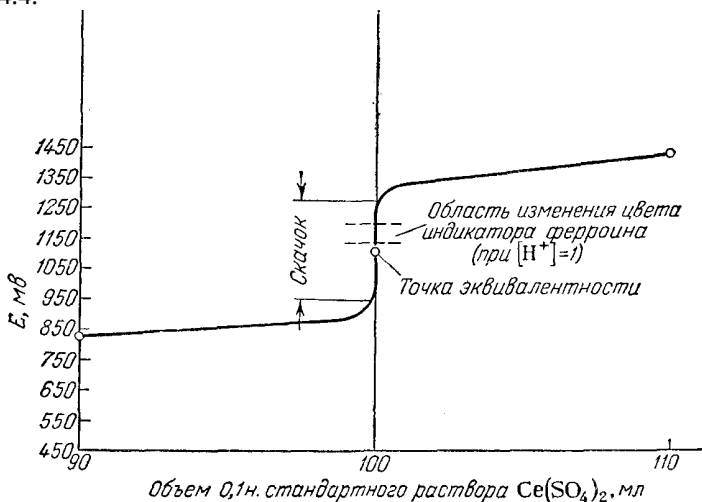


Рис. 4.4. Кривая окислительно-восстановительного титрования раствора сульфата железа (II)

В начальный момент титрования, когда в титруемом растворе находится значительное количество восстановителя, кривая изменяется плавно даже при добавлении достаточно больших количеств титранта вследствие медленного изменения величины редокс-потенциала E .

В момент равновесия в точке эквивалентности в титруемом растворе ионы железа (+2) будут практически полностью оттитрованы – окислены в трехвалентное железо Fe^{3+} – и происходит скачок титрования, связанный с резким изменением редокс-потенциала титруемой системы даже при добавлении малых количеств реактива.

После достижения точки эквивалентности в начальный период значение потенциала вначале продолжает резко повышаться, а затем изменение происходит в меньшей степени, как и в начале титрования, в результате чего кривая титрования имеет характерный вид S-образной кривой, как и в методе нейтрализации. По резкому скачку на кривой титрования устанавливают точку эквивалентности, которая не всегда должна находиться на середине скачка титрования.

Характер кривых оксидиметрического титрования не зависит от разбавления раствора, если стехиометрические коэффициенты в окис-

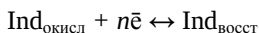
лительно-восстановительной реакции одинаковы при окислителе и восстановителе. При обычных расчетах потенциалов используют значения концентраций вместо активностей, так как реакции окисления-восстановления обычно проводят в растворах с большой ионной силой и коэффициенты активности в этом случае не могут быть вычислены с достаточной степенью точности.

Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)

Точку эквивалентности, в зависимости от выбранного метода оксидиметрического титрования, устанавливают либо безиндикаторным методом – в перманганатометрии по собственной окраске KMnO_4 , или иода в иодометрии, либо с помощью редокс-индикаторов, представляющих собой окислительно-восстановительную систему, окисленная и восстановленная формы которых окрашены в различный цвет. Изменение окраски таких индикаторов связано с окислением восстановленной формы и превращением ее в окисленную или наоборот. Такие превращения происходят при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала титруемой системы. Например, бесцветный дифениламин при $E = 0,76$ В окисляется дифенилбензидинвиолет, имеющий фиолетовую окраску.

Окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, которые способны обратимо окисляться или восстанавливаться, причем их окисленная ($\text{Ind}_{\text{окисл}}$) и восстановленная ($\text{Ind}_{\text{восст}}$) формы имеют различную окраску.

Их превращения друг в друга можно представить следующим уравнением:



Применяя к этой окислительно-восстановительной паре уравнение Нернста, получим:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{окисл}}]}{[\text{Ind}_{\text{восст}}]} \right).$$

Здесь E° – стандартный редокс-потенциал, системы, когда

$$[\text{Ind}_{\text{окисл}}] = [\text{Ind}_{\text{восст}}]$$

При титровании какой-либо окислительно-восстановительной системы в присутствии редокс-индикатора величина окислительно-

восстановительного потенциала E будет изменяться в соответствии с уравнением Нернста. Соответственно будет изменяться также отношение $[\text{Ind}_{\text{окисл}}] / [\text{Ind}_{\text{восст}}]$. Если принять что присутствие одной из окрашенных форм индикатора глаз перестает замечать тогда, когда ее концентрация становится в 10 раз меньше, чем концентрация другой формы (как и в случае кислотно-основных индикаторов), то для области перехода окислительно-восстановительного индикатора получим *интервал перехода их окраски*:

$$\Delta E = E^{\circ} \pm 0,059 / n$$

Чтобы окраска окислительно-восстановительного индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, необходимо, чтобы область перехода редокс-индикатора находилась в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

Метод перманганатометрии

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления перманганатом калия (ионом MnO_4^-). Основным веществом, применяемым в качестве стандартного раствора окислителя в перманганатометрии, является перманганат калия KMnO_4 . Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной среде. При этом ионы MnO_4^- восстанавливаются в зависимости от pH среды в разные продукты. Наиболее распространено титрование растворами перманганата калия в сильноокислой среде создаваемой с помощью H_2SO_4 . Титрование в других условиях осложняется образованием окрашенного в бурый цвет осадка MnO_2 .

При титровании раствором KMnO_4 растворов восстановителей в кислой среде окрашенные в малиново-розовый цвет перманганат-ионы восстанавливаются до бесцветных ионов Mn^{+2} . Избыточная капля раствора KMnO_4 вызывает появление розовой окраски раствора, которая свидетельствует о конце титрования. Поэтому перманганат калия выполняет роль не только титранта, но и индикатора: в перманганатометрии используют безиндикаторный способ титрования.

Практическое применение перманганатометрии весьма многообразно. Перманганатометрическое титрование используют для определения как восстановителей, так и окислителей. С этой целью используют прямые и косвенные способы титрования.

Прямым методом титрования определяют многие восстановители, которые легко окисляются перманганатом. Методы обратного титро-

вания обычно применяют для определения восстановителей, которые окисляются перманганатом слишком медленно, и окислителей, которые предварительно восстанавливаются до соединений низших степеней окисления.

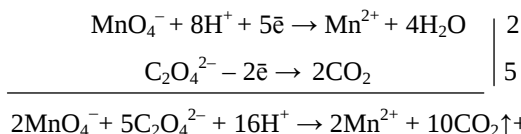
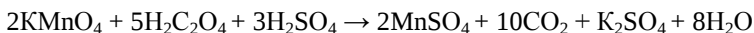
Косвенные методы определения с помощью KMnO_4 используют для определения многих веществ, не окисляющихся перманганатом в строго эквивалентных количественных отношениях и для которых неприменимы методы обратного титрования; чаще всего применяют заместительное титрование (титрование по замещению).

Автокаталитические и сопряженные реакции в перманганатометрии

Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, затрудняющих их использование в титриметрическом анализе. Главные из этих особенностей – *обратимость реакций* (поэтому в некоторых случаях необходимо тем или иным способом сдвинуть равновесие в желаемом направлении), а также *недостаточная скорость* многих окислительно-восстановительных реакций (поэтому часто их приходится ускорять).

Кроме повышения температуры и увеличения концентрации реагирующих веществ, на скорость реакции может влиять введение в раствор катализаторов – веществ, которые не расходуясь при реакции, изменяют ее скорость. Действие катализаторов при реакциях, протекающих в гомогенной среде, связано с существованием промежуточных стадий процесса, в которых принимает участие и катализатор (гомогенный катализ).

Аналитически важным примером гомогенного катализа, изученным Н.А. Шиловым, является реакция окисления перманганатом калия щавелевой кислоты:



Эта реакция каталитически ускоряется прибавлением MnSO_4 . Однако было установлено, что прибавленный сульфат марганца полностью регенерируется и на реакцию не расходуется; при этом его присутствие при нагревании сильно ускоряет окисление щавелевой кисло-

ты перманганатом. Это связано с протеканием промежуточных реакций: сначала прибавленный MnSO_4 окисляется перманганатом до MnO_2 , который сразу окисляет щавелевую кислоту, восстанавливаясь в ион Mn^{+3} , после чего последний, реагируя с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, восстанавливается в ион Mn^{+2} и образуется исходное соединение – сульфат MnSO_4 . В то же время MnSO_4 является одним из продуктов рассматриваемой реакции, каталитически ускоряющим течение этой реакции. Такие реакции называются *автокаталитическими*. Поэтому, если заранее не прибавлять MnSO_4 , то первые капли перманганата при титровании им горячего подкисленного раствора щавелевой кислоты обесцвечиваются медленно. В ходе титрования, когда образуется сульфат MnSO_4 , дальнейшее обесцвечивание перманганата начинает происходить практически мгновенно.

Приготовление и стандартизация рабочих растворов, фиксирование точки эквивалентности в перманганатометрии

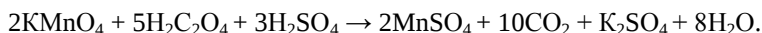
Для быстрого приготовления стандартных растворов в перманганатометрии можно использовать фиксаляы KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске, так как продажный препарат перманганата калия содержит примеси. При хранении концентрация приготовленного раствора KMnO_4 понижается в результате окисления им аммиака, органических веществ и других восстановителей, присутствующих в воде. Поэтому молярную концентрацию эквивалента KMnO_4 устанавливают, как правило, через неделю после его приготовления.

Использование перманганата калия дает возможность фиксировать точку эквивалентности безиндикаторным методом по появлению розовой окраски раствора, вызываемой добавлением одной лишней капли избытка раствора перманганата калия. Даже очень разбавленные растворы KMnO_4 имеют интенсивную окраску.

Исходными веществами для стандартизации приготовленного раствора перманганата калия служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота, кристаллизующаяся с двумя молекулами воды – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также ее соли оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и моногидрат оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

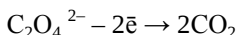
Наибольшей окислительной способностью перманганат калия обладает в сернокислой среде, в которой он реагирует с щавелевой кислотой по уравнению реакции:



Аналогично протекает реакция и с солями, например:



В этих реакциях оксалат-ионы окисляются, теряя два электрона, до углекислого газа, а перманганат-ионы, приобретая пять электронов, восстанавливаются до Mn^{2+} :



Реакция взаимодействия перманганата калия с щавелевой кислотой является автокаталитической, она катализируется ионами Mn^{2+} , образующимися в ходе самой реакции.

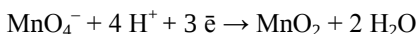
Расчет навески KMnO_4 . Для расчета навески KMnO_4 используют разную молярную массу эквивалента, которая зависит от количества электронов, участвующих в реакции восстановления MnO_4^- в зависимости от среды:

В сильноокислой среде:



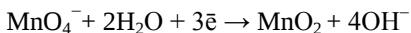
$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль-экв.}$$

В слабокислой среде:



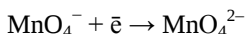
$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль-экв.}$$

В слабощелочной среде:



$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль-экв.}$$

В сильнощелочной среде:



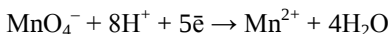
$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{1} = \frac{158,04}{1} = 158,04 \text{ г/моль-экв.}$$

Так как перманганат калия всегда содержит трудно удаляемые примеси, а также в силу действия на KMnO_4 содержащихся в воде органических веществ, взвешивают приблизительно навеску KMnO_4 на технических весах с точностью до 0,01 г. Для титрования обычно используют 0,1н или 0,05н раствор KMnO_4 .

Наибольшей окислительной способностью перманганат калия обладает в сильноокислой среде, поэтому для приготовления, например, 0,5 л 0,1н раствора необходимо взять следующую навеску KMnO_4 :

$$a_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 31,61}{1000} = 1,58 \text{ г}$$

Приготовление раствора перманганата калия. Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического препарата нельзя приготовить, так как при хранении происходит его частичное разложение с образованием MnO_2 . Кроме того, KMnO_4 может окислять присутствующие в воде и в самом перманганате следы восстановителей. Так как титрование перманганатом калия обычно проводят в сильноокислой среде, то молярная масса эквивалента KMnO_4 равна 1/5 его молярной массы вследствие восстановления перманганат-ионов с участием пяти электронов:



$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль экв.}$$

Для приготовления 500 мл 0,1н раствора KMnO_4 взвешивают на технических весах около 1,6 г кристаллического препарата KMnO_4 и растворяют в 500 мл дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром. Для ускорения растворения лучше использовать горячую воду и приливать ее отдельными порциями при непрерывном перемешивании, сливая каждый раз отдельные порции с кристаллов KMnO_4 в колбу из темного стекла, в которой хранят приготовленный раствор. После выдерживания в течение недели раствора удаляют выпавший осадок с помощью стеклянного фильтра или сифона: использовать бумажный фильтр для этой цели нельзя из-за высокой окислительной

способности KMnO_4 . При хранении раствора на свету может произойти разложение перманганата калия по реакции



Во избежание разложения на свету раствора перманганата калия его хранят в бутылках из темного стекла, обернутых в черную бумагу.

Стандартный раствор перманганата калия помещают в бюретку со стеклянным краном. Нельзя допускать соприкосновения раствора перманганата калия с резиной, корковой пробкой, фильтровальной бумагой из-за его высокой окислительной способности, приводящей к изменению титра раствора.

Стандартизация раствора перманганата калия. Отбирают пипеткой аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты или оксалата натрия, прибавляют около 10 мл 2н раствора серной кислоты и, не допуская кипения во избежание разложения щавелевой кислоты, нагревают титруемый раствор до 80°C на водяной бане. В процессе титрования приливают раствор KMnO_4 к горячему раствору щавелевой кислоты или оксалата натрия в сернокислой среде медленно, при непрерывном перемешивании, прибавляя следующую каплю только после обесцвечивания предыдущей. Титрование заканчивают, когда первая лишняя капля перманганата калия окрасит титруемый раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение минуты. Молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия вычисляют по среднему объему KMnO_4 из сходящихся результатов трех титрований.

Можно проводить стандартизацию раствора KMnO_4 по отдельным навескам установочного вещества, которые рассчитывают таким образом, чтобы на титрование каждой навески расходовалось около 20 мл приготовленного раствора перманганата калия. Например, при использовании оксалата аммония необходимо взять не менее трех навесок массой каждая около 0,1421 г согласно расчету

$$a = \frac{0,1 \cdot 20 \cdot 71,05}{1000} = 0,1421 \text{ г},$$

где

$$M_{f(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}}{2} = 71,05 \text{ г/моль экв.}$$

Титр раствора перманганата калия можно также установить по металлическому железу или соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также

по оксиду мышьяка (3+). Соединения железа (+2) на воздухе медленно окисляются, особенно в нейтральном растворе. Поэтому перед стандартизацией нужно проверить титр раствора Fe^{+2} ; подкисление также уменьшает процесс окисления.

Преимущества и недостатки перманганатометрии

По сравнению с другими окислительно-восстановительными методами перманганатометрия отличается рядом *преимуществ*:

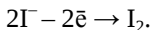
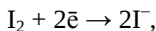
- 1) возможность титрования практически в любой среде – кислой, нейтральной или щелочной;
- 2) безиндикаторный способ титрования: исходные растворы KMnO_4 окрашены в малиново-красный цвет, поэтому конечную точку титрования устанавливают по розовой окраске титруемого раствора при прямом титровании или по обесцвечиванию окраски раствора (обратное титрование);
- 3) так как KMnO_4 обладает высокой окислительной способностью, то с его помощью можно определять вещества, которые нельзя титровать растворами более слабых окислителей;
- 4) раствор KMnO_4 также используют для анализа веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами: для этого применяют обратное и косвенное титрование;
- 5) KMnO_4 является дешевым и легко доступным реагентом.

Однако перманганатометрический метод имеет и *недостатки*, главные из них:

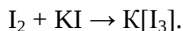
- 1) нельзя приготовить стандартный титрованный раствор KMnO_4 по точной навеске реактива вследствие содержания в нем примесей (MnO_2 и других продуктов разложения) и трудности получения его в химически чистом состоянии; поэтому титр раствора KMnO_4 устанавливают с помощью установочных веществ или используют фиксаналы;
- 2) стандартные растворы перманганата калия при хранении неустойчивы и со временем меняют свой титр, поэтому в процессе использования периодически необходимо проверять титр раствора KMnO_4 ;
- 3) для создания кислой среды используют, в основном, серную кислоту и избегают использования хлористоводородной кислоты вследствие окисления хлорид-ионов до элементарного хлора; необходимо нагревание титруемых растворов, так как при комнатной температуре реакции окисления перманганатом идут медленно;
- 4) при анализе необходимо строго придерживаться методики определения, соблюдая строго определенные условия анализа.

Метод иодометрии

Иодометрический метод титриметрического анализа основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с превращением элементарного иода в иодид-ионы или обратно по схеме



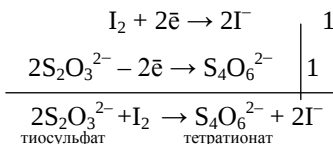
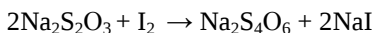
Кристаллический иод мало растворим в воде. В анализе используют хорошую растворимость I_2 в растворе иодида калия с образованием комплексного иона $[\text{I}_3]^-$:



В отличие от окислителей KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ свободный иод является относительно слабым окислителем – его стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^\circ = 0,54 \text{ В}$ (стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{I}_2/2\Gamma^-$ и $[\text{I}_3]^-/3\Gamma^-$ практически равны).

Величина E° не зависит от концентрации водородных ионов, если реакции протекают в кислых растворах.

Основным веществом, применяемым в иодометрии в качестве восстановителя, является тиосульфат натрия, который реагирует с иодом по уравнению



Методы иодометрического титрования

1. *Метод прямого титрования* используют в иодометрии для непосредственного титрования раствором иода в иодиде калия веществ, легко окисляемых элементарным иодом, у которых стандартный окислительно-восстановительный потенциал меньше E° пары $\text{I}_2/2\Gamma^-$. Этим путем легко определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители.

2. *Метод обратного титрования* используют для определения

веществ, которые труднее окисляются элементарным иодом, у которых редокс-потенциал систем приближается по своему значению к E° ($I_2/2I^-$). С этой целью их обрабатывают избытком раствора иода в иодиде (KI_3), а после окисления определяемого вещества через некоторое время оттитровывают его избыток стандартным раствором тиосульфата натрия. Для определения сульфидов, которые в щелочном растворе часто окисляются до сульфатов, вводят исследуемый раствор сульфида в кислый раствор иода, взятый в избытке. Затем избыток не вошедшего в реакцию иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Применение в этом случае обратного титрования дает более точные результаты анализа. При использовании прямого титрования кислого раствора сульфида происходит потеря сероводорода вследствие его улетучивания и результаты анализа получаются неточными.

3. *Косвенные методы иодометрического титрования* используют для определения веществ, относящихся к группе окислителей с нормальным редокс-потенциалом больше E° ($I_2/2I^-$). Их обрабатывают иодидом калия, после чего выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

Приготовление и стандартизация рабочих растворов, фиксирование точки эквивалентности в иодометрии

Для быстрого приготовления и стандартизации растворов в иодометрическом титровании можно использовать фиксаналы $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, I_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$.

При иодометрических определениях применяют раствор иода для прямого титрования восстановителей и раствор тиосульфата натрия для определения окислителей, а также для обратного титрования восстановителей и косвенного способа определения окислителей и кислот методом замещения. В последнем случае вещества, не взаимодействующие с раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством иода, образующимся при добавлении вспомогательного реагента иодида калия, а выделившийся при этом иод титруют раствором тиосульфата натрия.

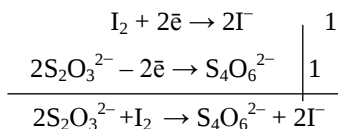
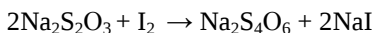
Молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия можно установить по навеске химически чистого иода, однако его получение методом возгонки (сублимации) затруднительно. Поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия обычно проводят по дихромату или перманганату калия в сернокислой среде по методу замещения с иодидом калия. Молярную концентрацию эквивалента

раствора иода устанавливают по вторичному стандарту – титрованному раствору тиосульфата натрия.

Имея в лаборатории стандартный раствор перманганата калия, можно поступить следующим образом. Сначала готовят раствор тиосульфата натрия, а затем устанавливают его концентрацию титрованием иода, выделенного из раствора иодида калия эквивалентным количеством перманганата калия. После этого готовят раствор иода и стандартизируют его по титрованному раствору тиосульфата натрия.

Конец титрования раствором тиосульфата можно установить по исчезновению желто-бурой окраски иода. Для более точного фиксирования точки эквивалентности в иодометрии используют специфический индикатор на иод – раствор крахмала, который следует добавлять после того, как часть иода будет оттитрована – окраска титруемого раствора должна перейти из бурой в светло-желтую. Это связано с тем, что крахмал частично разлагается в присутствии большого избытка иода; большое количество иода, адсорбированного амилозой крахмала, замедляет реакцию титрования иода тиосульфатом натрия. В присутствии крахмала в точке эквивалентности от одной капли титранта происходит переход темно-синей окраски раствора в почти бесцветную.

Приготовление раствора тиосульфата натрия. В иодометрии используют реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с иодом



Из уравнения этой реакции видно, что тиосульфат окисляется иодом – две молекулы тиосульфата отдают два электрона, поэтому его молярная масса эквивалента равна молярной массе

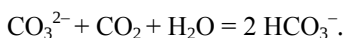
$$M_{f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}}{2} = 248,19 \text{ г/моль-экв.}$$

Раствор тиосульфата натрия готовят из препарата пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Так как его кристаллы выветриваются на воздухе, то по точной навеске кристаллической соли титрованный раствор не готовят.

Для приготовления 1 л 0,1н раствора тиосульфата натрия необходимо взять следующую навеску

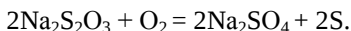
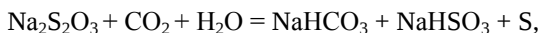
$$a_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 248,19}{1000} = 24,819 \text{ г}.$$

На технических весах взвешивают около 25 г препарата тиосульфата и растворяют в 1 л дистиллированной воды, которую необходимо заранее прокипятить и охладить. К полученному раствору для большей устойчивости титра следует добавить около 0,1 г карбоната натрия для связывания углекислоты

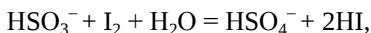


Это необходимо также для того, что в щелочной среде при $\text{pH} = 9-10$ ослабляется деятельность находящихся в воздухе бактерий, которые могут разлагать тиосульфат.

Приготовленный раствор должен постоять несколько дней, так как титр раствора тиосульфата натрия может изменяться под влиянием углекислого газа и кислорода, находящихся в воздухе, в результате следующих реакций



В результате окисления уменьшается концентрация раствора тиосульфата, а под влиянием углекислого газа увеличивается, так как образующиеся гидросульфитные ионы могут в дальнейшем реагировать с иодом



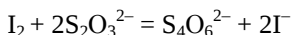
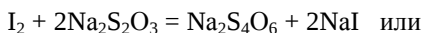
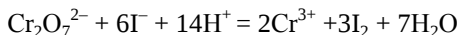
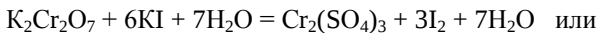
поэтому стандартный раствор тиосульфата хранят в темной бутылки (для защиты от света можно обернуть черной бумагой).

При правильном приготовлении и хорошем хранении титр раствора тиосульфата устойчив в течение нескольких месяцев. Образование осадка в процессе хранения свидетельствует о том, что произошло разложение тиосульфата и выпала сера.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия. Точную концентрацию приготовленного раствора тиосульфата натрия устанавли-

вают с помощью дихромата калия в присутствии иодида калия в сернокислой среде.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия. проводится косвенным способом по замещению и основано на следующих реакциях



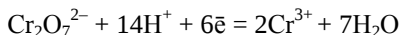
Стандартизацию можно проводить методом пипетирования или методом отдельных навесок.

Кристаллический препарат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко приготовить достаточно чистым, при хранении он устойчив на воздухе. Поэтому для стандартизации используют точные навески дихромата, которые взвешивают на аналитических весах.

В методе пипетирования рассчитывают массу навески дихромата калия, необходимую для приготовления 200,0 мл 0,1н раствора дихромата калия

$$a_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N \cdot V \cdot M_f}{1000} = \frac{0,1 \cdot 200 \cdot 49,03}{1000} = 0,9806\text{г},$$

здесь величина 49,03 соответствует молярной массе эквивалента дихромата калия, определяемой по числу принятых дихромат-ионами электронов в соответствии с полуреакцией восстановления



$$M_{f(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{M_{(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}}{6} = 49,03\text{г/моль-экв.}$$

Рассчитанную навеску взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, растворяют в дистиллированной воде, после чего доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Для титрования отбирают пипеткой 20,0 мл раствора дихромата калия, прибавляют 15 мл 1 М раствора серной кислоты и 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах (его лучше заранее растворить в 1-2 мл дистиллированной воды). Содер-

жимое колбы быстро перемешивают, закрывают покровным стеклом (лучше использовать колбу с притертой пробкой) и ставят в темное место на 5-7 минут.

Затем быстро обмывают покровное стекло и внутренние стенки колбы дистиллированной водой из промывалки и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. В начале титрования титрант прибавляют быстро до появления светло-желтой окраски раствора, а затем добавляют 2-3 мл раствора крахмала и после перемешивания продолжают титрование уже медленно до перехода окраски титруемого раствора в бесцветную.

Титрование повторяют не менее трех раз, после чего определяют средний объем тиосульфата натрия из сходящихся результатов титрования, отличающихся не более чем на 0,2%.

Нормальную концентрацию раствора тиосульфата натрия, равную его молярной концентрации, рассчитывают по формуле

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{a_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{M_{f(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \cdot V}.$$

Для стандартизации раствора тиосульфата методом отдельных навесок взвешивают на аналитических весах 3-4 навески дихромата. Величину навески устанавливают исходя из того, что на ее титрование не должно расходоваться более 20 мл 0,1н раствора тиосульфата при вместимости бюретки 25,0 мл

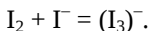
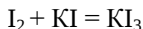
$$a_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,1 \cdot 20 \cdot 49,03}{1000} = 0,09806\text{г}.$$

На аналитических весах взвешивают точные навески дихромата массой около 0,1 г и растворяют их в 30-50 мл дистиллированной воды, после чего прибавляют в каждую колбу по 2 г иодида калия и 15-20 мл 2н серной кислоты. Быстро закрывают колбы при тщательном перемешивании, ставят на 5 минут в темное место, после чего выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, как указано выше.

Для стандартизации можно использовать также вторичные стандарты – перманганат калия в сернокислой среде или стандартный раствор иода.

Приготовление титрованного раствора иода и стандартизация раствора тиосульфата натрия по иоду. Растворимость иода в воде невелика. Поэтому его титрованный раствор готовят растворением

точной навески очищенного свободного иода в концентрированном растворе иодида калия

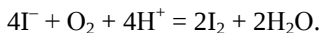


Комплексный ион $(\text{I}_3)^-$, увеличивая растворимость иода, практически не влияет на величину стандартного потенциала этой системы

$$E^\circ_{(\text{I}_2/2\Gamma^-)} = 0,5345\text{В}, E^\circ_{(\text{I}_2/3\Gamma^-)} = 0,5355\text{В}.$$

Несмотря на заметную летучесть иода даже в растворе иодида калия, при правильном хранении в темных склянках с притертой пробкой в прохладном месте титр приготовленного раствора иода достаточно устойчив.

При несоблюдении условий хранения титр раствора иода может увеличиваться за счет окисления иодид-ионов на свету растворенным кислородом

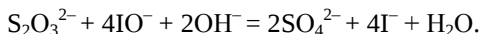


В кислой среде при нагревании и на свету скорость окисления увеличивается.

В щелочной среде происходит реакция диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления) иода по реакции



Образовавшиеся при этом гипоиодид-ионы могут окислять тиосульфат-ионы до сульфатов



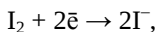
Для приготовления раствора иода рекомендуют провести очистку иода возгонкой следующим образом.

Навеску иода массой около 1,5 г помещают в химический стакан, на который ставят круглодонную колбу с охлажденной водой или снегом. Осторожно нагревают стакан с иодом на сетке небольшим пламенем горелки во избежание потерь иода. Возогнанный иод осторожно снимают стеклянной палочкой со стенок колбы на часовое стекло или в бюксик, а затем ставят на сутки в эксикатор с хлоридом кальция для высушивания.

Для приготовления 100 мл 0,1н раствора иода необходимо взять следующую навеску:

$$a_{I_2} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 127}{1000} = 1,27,$$

Здесь величина 127 соответствует молярной массе эквивалента иода в соответствии с полуреакцией восстановления иода



откуда

$$M_{f(I_2)} = \frac{M_{(I_2)}}{2} = \frac{253,8}{2} = 127 \text{ г/моль-экв.}$$

Рассчитанную навеску кристаллического иода взвешивают на технических весах в бюксе.

Для растворения иода взвешивают также 1г иодида калия, переносят в весовой стаканчик, осторожно прибавляют 1 мл воды и плотно закрывают крышкой, выдерживая до взвешивания не менее получаса в весовой комнате. Затем взвешивают стаканчик с раствором иодида калия на аналитических весах и, сняв с чашки весов, быстро, с помощью стеклянной палочки, переносят навеску иода в бюксик, плотно закрывают его крышкой и снова взвешивают. После растворения иода содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200,0 мл через воронку, быстро обмывают стенки бюкса и воронку дистиллированной водой, доводят объем до метки и тщательно перемешивают полученный раствор.

Нормальную концентрацию раствора иода рассчитывают по формуле

$$N_{I_2} = \frac{a_{I_2} \cdot 1000}{M_{f(I_2)} \cdot V},$$

где $M_{f(I_2)} = 127 \text{ г/моль-экв}$ – молярная масса эквивалента иода; a_{I_2} – масса навески иода.

Для установки титра раствора тиосульфата натрия пипеткой отбирают аликвотную часть приготовленного выше описанным способом раствора иода и титруют раствором тиосульфата натрия с прибавлением крахмала в конце титрования.

Преимущества и недостатки иодометрии

Иодометрия, наряду с перманганатометрией, является одним из наиболее широко применяемых редокс-методов; его *преимущества* перед другими методами анализа:

- 1) с помощью иодометрии определяют многие соединения, не реагирующие непосредственно с иодом или иодидами;
- 2) этот метод отличается высокой точностью, превосходящей точность других редокс-методов;
- 3) иодометрическое титрование можно проводить безиндикаторным методом по собственной (желто-бурой) окраске иода;
- 4) иод широко применяют в анализе для титрования не только водных, но и неводных растворов.

Недостатки иодометрического метода связаны, в основном, с особенностями иода:

- 1) потери иода вследствие его летучести: титрование нужно проводить на холоду и по возможности быстро и в присутствии умеренного избытка иодида калия;
- 2) для завершения реакции выделения иода титруемый раствор должен постоять некоторое время (обычно 5 мин.); поэтому для титрования выбирают колбу с притертой пробкой;
- 3) иодометрическое титрование нужно проводить в умеренно кислой среде: это связано с тем, что в кислой среде под действием солнечного света происходит окисление иодид-ионов кислородом воздуха, а в щелочной среде идет реакция диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) иода; растворы с I_2 держат в закрытом шкафу или в темной склянке;
- 4) если в титруемом растворе имеется осадок, то нужно учитывать возможную адсорбцию иода; поэтому в конце титрования следует тщательно взбалтывать титруемый раствор с осадком или же вводить органический растворитель для экстракции адсорбированного осадком иода;
- 5) стандартные растворы иода и тиосульфата натрия со временем изменяют свой титр, поэтому необходимо периодически проверять их концентрацию.
- 6) необходимо строго придерживаться рекомендуемых методик определения для получения точных и воспроизводимых результатов.

Г л а в а VIII. Комплексометрическое титрование

Комплексометрия – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом. Метод применяют для определения катионов металлов – комплексообразователей.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе.

Классификация методов комплексометрии. Методы классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов:

1. *Цианометрия* – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих CN^- -группы в качестве лигандов.

2. *Фторометрия* – метод основан на реакциях образования фторидных соединений металлов.

3. *Комплексонометрия*, или комплексонометрическое титрование – метод, основанный на использовании реакций образования *комплексонов* – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами. Если при этом образуются внутрикомплексные соединения – хелаты, как например с комплексонами, то имеет место хелатометрическое титрование.

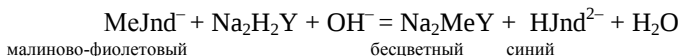
Сущность метода комплексонометрии

Метод комплексонометрии основан на образовании внутрикомплексных соединений. В качестве титрантов используют комплексоны, образующие с определяемыми металлоионами устойчивые комплексы с участием ионно-координационной связи.

В качестве индикаторов используют органические соединения – комплексообразователи (металлохромные индикаторы – эриохром черный Т, кислотный хром темно-синий, мурексид). Они образуют комплексы с ионами металлов, причем окраска образующегося внутрикомплексного соединения сильно отличается от окраски самого индикатора. Например, для индикатора эриохром черный Т:

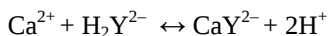


Принцип титрования соли металла комплексоном в присутствии металлоиндикатора заключается в следующем. До достижения точки эквивалентности комплексон расходуется на связывание свободных ионов металлов без изменения окраски. В точке эквивалентности происходит разрушение окрашенного в малиновый цвет комплекса с индикатором вследствие образования более устойчивого комплекса катионов металла с комплексоном и образование синей окраски за счет выделения свободного индикатора (его ионной формы)



Здесь $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ – комплексон III или динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты.

При титровании комплексоном III солей ионов металлов, например, кальция, магния, цинка, происходит выделение ионов водорода, поэтому для их связывания в титруемый раствор добавляют аммиачно-хлоридный буферный раствор с pH не менее 10,0. Реакция титрования раствора хлорида кальция раствором ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) будет протекать по схеме

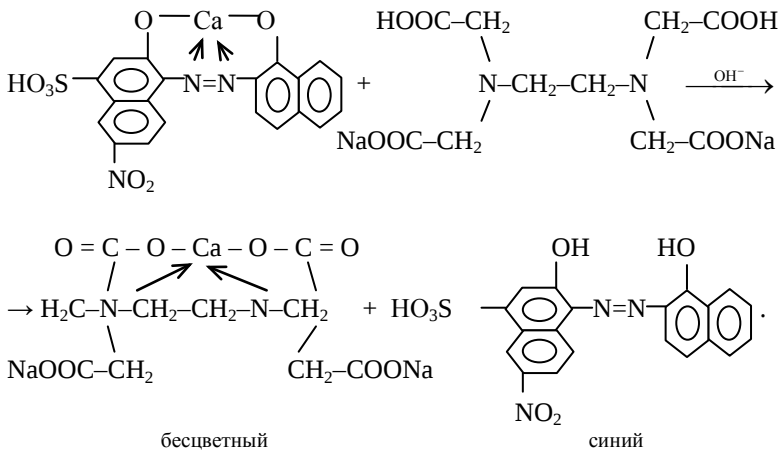
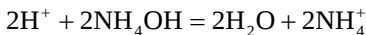
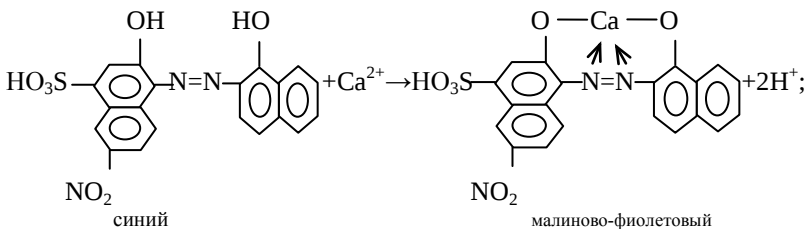


По мере титрования происходит уменьшение концентрации ионов кальция вследствие связывания их в бесцветный комплекс с титрантом $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. В точке эквивалентности происходит резкое изменение концентрации титруемых ионов, которое можно заметить с помощью металлоиндикаторов. Индикатор образует с титруемыми ионами металла внутрикомплексное соединение вино-красного цвета, менее устойчивое, чем с комплексоном. При титровании в точке эквивалентности окраска титруемого раствора приобретает цвет, характерный для свободного индикатора.

Для комплексонометрического определения ионов кальция используют прямой метод титрования. В точке эквивалентности происходит переход окраски за счет выделения свободного индикатора, имеющего характерную окраску. Например, эриохром черный Т в точке эквивалентности дает чисто синий цвет титруемого раствора.

Устойчивость образующегося внутрикомплексного соединения с титрантом зависит от pH раствора: при pH ниже 10,3 этот комплекс будет разрушаться или не образуется совсем. Поэтому для обеспечения оптимального течения реакции образования внутрикомплексного соединения ионов кальция с комплексоном титрование нужно проводить в сильнощелочной среде при pH = 12. В этом случае происходит полная нейтрализация выделяющейся при образовании комплекса свободной кислоты и наблюдается максимальный скачок титрования на кривой.

Химизм комплексонометрического определения ионов кальция и магния при определении общей жесткости воды сводится к следующим уравнениям химических реакций:



Использование различных способов титрования в комплексонометрии

1. *Метод прямого титрования.* Для анализа готовят в мерной колбе раствор, содержащий катионы определяемого металла и титруют аликвотные части раствора до получения сходящихся результатов. Титрование выполняют стандартным раствором комплексона III в присутствии металлоиндикаторов – например, в щелочной среде с эриохром черным Т или в кислой среде с ксиленоловым оранжевым (выбирают подходящий для данного металлоиона индикатор). Перед началом титрования создают необходимую среду с помощью буферной смеси. Наряду с буферным раствором, для титрования иногда добавляют вспомогательные комплексообразующие агенты, например,

тарtratoы или цитраты, для связывания некоторых катионов и предупреждения образования осадков гидроксидов в щелочной среде.

Методом прямого комплексонометрического титрования определяют ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

2. *Метод обратного титрования.* Если прямое титрование определяемого катиона невозможно, проводят обратное титрование, для чего к анализируемому раствору прибавляют точно измеренный объем стандартного раствора комплексона, нагревают до кипения для завершения реакции комплексообразования и, после охлаждения, оттитровывают избыток комплексона титрованным раствором сульфатов магния или цинка в присутствии металлоиндикатора.

Метод обратного титрования используют в тех случаях, когда отсутствует подходящий индикатор на определяемые ионы металла, а также когда реакция комплексообразования протекает медленно или когда в буферном растворе определяемые катионы образуют осадок.

Этот метод можно использовать также для определения содержания катионов в плохо растворимых в воде соединениях, например, Ca^{2+} в CaC_2O_4 , Mg^{2+} в MgNH_4PO_4 , Pb^{2+} в PbSO_4 .

3. *Метод титрования заместителя (косвенное титрование).* В некоторых случаях, например, при определении ионов тория, используют метод заместительного комплексонометрического титрования, основанный на образовании Mg^{2+} -ионов с комплексом менее устойчивого внутрикомплексного соединения, чем многие другие катионы. Поэтому, если смешать катионы определяемого металла с магниевым комплексом комплексона, то при этом произойдет реакция обмена. После этого выделившиеся в эквивалентном количестве ионы магния титруют раствором комплексона в присутствии эриохром черного Т.

4. *Метод кислотно-основного титрования.* В процессе взаимодействия комплексона с определяемыми ионами металлов выделяется определенное количество моль эквивалентов водородных ионов, которые титруют обычным алкалиметрическим методом – раствором щелочи в присутствии кислотно-основного индикатора, например, метилового оранжевого.

Установление точки эквивалентности в комплексометрии

Точку эквивалентности в комплексометрии можно установить разными способами:

1) алкалиметрическим методом с помощью кислотно-основных индикаторов;

2) физико-химическим методом, например, потенциометрическим или кондуктометрическим методом;

3) комплексонометрическим методом с помощью металлохромных индикаторов (металлоиндикаторов).

Чаще всего используют металлоиндикаторы – органические красители, образующие с катионами металлов окрашенные внутрикомплексные соединения, которые отличаются меньшей прочностью по сравнению с комплексами тех же катионов с титрантом – комплексом III. Комплексон III образует со многими ионами металлов достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соединения с участием ионно-координационной связи. Они получают в результате замещения атомов водорода карбоксильных групп органического соединения, а также с участием третичных аминогрупп, обладающих комплексообразующими свойствами.

При титровании анализируемого раствора комплексом ионы металла будут переходить от комплекса с индикатором к комплексу, образуя с последним прочный бесцветный комплекс. Одновременно происходит выделение свободной формы индикатора, которая сообщает титруемому раствору в точке эквивалентности характерную окраску.

Примером таких индикаторов являются эриохром черный Т, называемый также хромоген черный специальный ЕТ-00, относящийся к азокрасителям нафталинового ряда с общей формулой $C_{20}H_{13}O_7N_3$, и мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты с формулой $C_8H_6N_6O_6$. С ионами кальция мурексид образует соединение красного цвета, а с двухвалентными ионами никеля, кобальта и меди – желтого.

При комплексонометрическом определении с мурексидом титрование проводят в аммиачной среде до перехода окраски из желтой в фиолетово-голубую. Для ускорения титрования рекомендуют титруемый раствор подогреть примерно до $40^\circ C$.

Эриохром черный Т образует с катионами двухвалентных металлов – например, кальция и магния, – комплексы винно-красного цвета. При титровании комплексом они разрушаются с переходом определяемых металлоионов в более прочный бесцветный комплекс с комплексом-титрантом и выделением аниона металлоиндикатора, сообщаемому титруемому раствору синюю окраску. Наиболее четко переход винно-красной окраски в чисто синюю происходит в щелочной среде с $pH = 10$ в присутствии аммиачно-хлоридного буфера, который готовят в мерной колбе следующим образом: на 500 мл берут 50 мл раствора хлорида аммония с массовой долей 20% и 50 мл раствора аммиака с массовой долей 20%. Вместо нестойкого спиртового рас-

твора металлоиндикатора используют сухую мелко растертую смесь индикатора с хлоридом натрия в отношении 1:100, которую вносят на кончике шпателя перед титрованием.

Природную воду обычно титруют раствором комплексона III с молярной концентрацией эквивалента 0,05н. Для титрования отбирают пипеткой аликвотную порцию анализируемой воды и прибавляют с помощью мерного цилиндра 100 мл дистиллированной воды и 5 мл аммиачно-хлоридной буферной смеси. Затем вносят в титруемую смесь на кончике шпателя сухой индикатор, чтобы винно-красная окраска была не очень темной, и титруют, прибавляя в конце титрования раствор комплексона по одной капле, пока не получится чисто синяя окраска.

Титрование повторяют три раза до получения сходимых результатов и по среднему объему вычисляют результат анализа. При нахождении общей жесткости воды, определяемой суммарным содержанием миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л анализируемой воды, пользуются расчетной формулой:

$$Ж_{воды} = \frac{N \cdot V \cdot K \cdot 1000}{V_a},$$

где N – нормальная концентрация комплексона III (равна 0,1 моль-экв/л); V – объем стандартного раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл; K – поправочный коэффициент комплексона III; V_a – объем аликвотной порции воды, взятой для анализа, мл.

Приготовление и стандартизация раствора комплексона III

В комплексонометрическом титровании в качестве титрантов используют специальные органические реагенты группы аминополикарбоновых кислот – комплексонов, среди которых наибольшее практическое значение имеет этилендиаминотетрауксусная кислота – комплексон II (ЭДТА), а также ее динатриевая соль – комплексон III. ЭДТА плохо растворима в воде, в то время как дигидрат динатриевой соли ЭДТА относительно хорошо растворим и чаще всего используется в качестве титранта в комплексометрии.

Для быстрого приготовления и стандартизации растворов в комплексонометрическом титровании можно использовать фиксаналы $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2$, $CaCO_3$.

Раствор комплексона III готовят по точной навеске химически чистого препарата общей формулы $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которого молярная масса эквивалента равна 1/2 его молярной массы

$$M_f(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2M = 186,125 \text{ (г/моль экв.)}.$$

В обычных условиях препарат содержит около 0,3 % влаги, которую необходимо учитывать при расчете точной навески.

Если динатриевую соль ЭДТА, содержащую кристаллизационную воду, высушить при 120-140°C, то получится безводная соль состава $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора комплексона III.

Для приготовления 1л 0,1н раствора комплексона III необходимо взять следующие навески

$$a_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N \cdot V \cdot M_f(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000},$$

$$a_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 186,125}{1000} = 18,312 \text{ г.}$$

$$a_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2} = \frac{N \cdot V \cdot M_f(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2)}{1000},$$

$$a_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2} = \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 168,11}{1000} = 16,811 \text{ г.}$$

Точную концентрацию комплексона III устанавливают по стандартным растворам солей цинка или магния, – например, по 0,05н раствору сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также по хлориду кальция CaCl_2 или карбонату кальция CaCO_3 . В продаже имеются фиксаналы для приготовления 0,01 и 0,05н растворов этих установочных веществ.

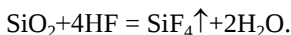
Титр раствора комплексона III можно установить также по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в хлористоводородной кислоте. После полного растворения цинка избыток кислоты нейтрализуют аммиаком или щелочью и после разбавления аммиачным буферным раствором титруют полученную смесь стандартным раствором комплексона III в присутствии металлоиндикатора. В конце титрование проводят медленно, чтобы получить чисто синюю окраску от одной прибавленной капли комплексона. Приготовленные растворы устойчивы при хранении.

Г л а в а IX. Основы гравиметрического анализа

Гравиметрией называется метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединения точно известного постоянного состава.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество как составную часть соединения выделяют в свободном состоянии и взвешивают (*метод выделения*), или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (*метод отгонки*), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (*метод осаждения*).

Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды. Для определения содержания SiO_2 часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий SiF_4



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется *осаждаемой формой*.

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является BaSO_4 , при осаждении железа (III) – соответствующий гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокалывают до постоянной массы и взвешивают.

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют *гравиметрической (весовой) формой*.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, в результате которых гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения, однако форма осаждения и гравиметрическая форма часто совпадают (табл. 4.5)

Пример:



Таблица 4.5

Осаждаемая и гравиметрическая формы некоторых веществ

Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
H_2SiO_3	SiO_2
BaSO_4	BaSO_4
AgCl	AgCl

К форме осаждения предъявляются следующие основные требования:

- осадок должен быть малорастворим, т.е. осаждение должно быть достаточно полным;
- полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся.

Необходимо также, чтобы из формы осаждения легко получалась гравиметрическая форма.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия:

- концентрация (количество) осадителя;
- температура;
- концентрация посторонних солей.

На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрования и промывания высушивают или прокаливают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму – соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму и указывает на полноту удаления летучих примесей – растворителя, адсорбированных солей аммония и т.д.

Главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Гравиметрическая форма должна обладать также определенной химической устойчивостью в некотором достаточно широком интервале температур, оставаться устойчивой на воздухе при обычной температуре, то есть не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы.

Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса, и содержание определяемого элемента в ней было возможно меньшим.

Основные операции гравиметрического анализа

Основными операциями гравиметрического анализа являются:

1. Расчет и взятие навески. На точность анализа влияет величина навески исследуемого вещества: чем больше величина навески, тем выше относительная точность результатов анализа. Допустимая ошибка при взвешивании в гравиметрии не должна превышать 0,1%. Для взятия навесок твердых веществ используют часовые стекла, специальные пробирки или бюксы, а для жидких веществ – капельницы, маленькие колбы вместимостью 1-2 мл, подвешиваемые пипетки с прищипованным краем; для легколетучих веществ – тонкостенные ампулы с удаленным воздухом.

Расчет навески анализируемого вещества зависит от структуры образующихся осадков. На практике установлена удобная в работе норма для массы образующегося в анализе осадка: масса кристаллического осадка – около 0,5 г, масса аморфного осадка 0,1 г.

2. Растворение навески. Вещества, нерастворимые в холодной воде, растворяют при слабом нагревании на водяной или воздушной бане в химических стаканах или колбах; иногда растворение ведут в фарфоровых чашках. Растворение в кислотах – как разбавленных, так и концентрированных, – выполняют в вытяжном шкафу. Для выбора подходящего растворителя делают пробы с отдельными порциями вещества. В случае осаждения аморфных осадков навеску растворяют в минимальном количестве дистиллированной воды, чтобы получить концентрированный раствор. Для растворения веществ применяют обработку водой, кислотами (уксусной, хлористоводородной, серной, азотной), основаниями и другими растворителями и реактивами. Образцы, нерастворимые ни в каких растворителях, переводят в растворимое состояние сплавлением с так называемыми плавнями, обычно представляющими собой соединения щелочных металлов. Сплавление проводят при высоких температурах (300-1000°C) в металлических (платиновых, серебряных, никелевых), кварцевых или фарфоровых тиглях, при этом происходит разложение исходных веществ. Количество плавня должно в 6-10 раз превышать массу пробы. Для разложения веществ кислотного характера (силикатов, кремнийсодержащих материалов) применяют щелочные плавни: карбонаты, гидроксиды,

пероксиды. Кислые плавни: пиросульфаты, оксид бора и др. применяют для разложения веществ основного характера (оксидов).

3. Осаждение анализируемого вещества (получение осаждаемой формы). Цель этой операции – максимально полно перевести определяемый компонент из раствора в осадок (форма осаждения).

Форма осаждения должна быть чистой, примеси должны легко удаляться в процессе последующих операций (фильтрования, промывания, высушивания, перевода в гравиметрическую форму). Условия осаждения должны способствовать выполнению этого основного требования; осаждение кристаллических и аморфных осадков проводят при различных условиях, осадитель берут с избытком в 50-100%. Растворы осадителей готовят из навесок, взятых на технических весах, в химических стаканах.

После добавления всего объема осадителя (по каплям в случае осаждения кристаллических осадков и порциями – в случае аморфных) осадку дают отстояться в условиях, предусмотренных методикой, после чего проверяют полноту осаждения. Для этого к раствору, находящемуся над осадком, капельной пипеткой добавляют каплю осадителя. Если в месте добавления капли раствор мутнеет – осаждение неполное и необходимо добавить новую порцию осадителя. При отсутствии помутнения полнота осаждения достигнута. Стакан с осадком накрывают часовым стеклом, не вынимая стеклянной палочки. Кристаллические осадки оставляют стоять для созревания при комнатной температуре в течение 6-24 ч. или нагревают на водяной бане в течение 2 ч., после чего фильтруют. Аморфные осадки фильтруют сразу после осаждения.

Для осаждения как кристаллических, так и аморфных осадков следует брать количество раствора-осадителя, примерно в 1,5 раз превышающее рассчитанное. Для осаждения кристаллических осадков пользуются разбавленными растворами осадителя, а для аморфных осадков – концентрированными растворами; осаждение ведут при нагревании в той же колбе или стакане, где проводилось растворение пробы. При выборе осадителя исходят из меньшей величины *ПР* образующегося осадка (он должен иметь минимальную растворимость). При осаждении гидроксидов предпочтение отдают раствору аммиака в качестве осадителя, так как его избыток удаляется в ходе анализа.

При осаждении соблюдают правила в зависимости от структуры образующегося осадка. *Кристаллические осадки* осаждают из горячих разбавленных раствором медленным прибавлением разбавленного раствора реактива-осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию оставляют отстаиваться в течение нескольких часов на кипящей водяной бане для созревания осадка, а затем фильтруют.

Аморфные осадки осаждают из горячих концентрированных растворов быстрым прибавлением концентрированного раствора реактива-осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию разбавляют горячей водой в количестве 100-150 мл и сразу же фильтруют.

4. Отделение формы осаждения. Фильтрование и промывание осадка. Основная цель этой операции – количественное отделение осадка от раствора и его очистка от адсорбированных загрязнений. Отделение осадка от раствора проводят путем фильтрования. Фильтрование можно проводить с применением бумажных беззольных фильтров или фильтрующих тиглей.

Масса золы беззольных фильтров менее 0,1 мг, т.е. при взвешивании на обычных аналитических весах такая масса золы не скажется на результатах взвешивания. Беззольные фильтры выпускаются с различной величиной пор. Их маркируют цветной бумажной лентой, которой оклеивают упаковку фильтров: синяя лента – для мелкозернистых осадкой типа BaSO_4 ; белая лента – для средне-зернистых типа CaC_2O_4 ; красная лента – для крупнозернистых и аморфных осадкой типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Размер фильтра выбирается в зависимости от количества полученного осадка: осадком должна быть заполнена одна треть фильтра. Размер воронки подбирают так, чтобы расстояние между краем фильтра и краем воронки было не меньше 7 мм и не более 15 мм. Фильтр складывают пополам, приглаживают и затем складывают еще раз примерно пополам. Затем разворачивают фильтр так, чтобы получился конус (отгибая одну створку образовавшегося уголка), и вкладывают его в стеклянную воронку так, чтобы он соответствовал по форме конусу воронки. Смачивают фильтр водой из промывалки и расправляют его, чтобы он плотно прилегал к воронке, не имел складок. Стеклянную палочку после каждого приливания жидкости опускают обратно в стакан. После сливания большей части раствора осадок промывают, используя *способ декантации*. Для этого к осадку в стакане приливают небольшими порциями промывную жидкость. Промывную жидкость перемешивают с осадком в стакане, давая каждый раз отстояться осадку, и сливают жидкость с осадка на фильтр, как указано выше (см. рис. 4.5). Эту операцию повторяют 2-3 раза. Промывание осадка на фильтре проводят небольшими порциями промывной жидкости из промывалки, смывая струей жидкости осадок со стенок фильтра в его нижнюю часть. Промывание нужно стремиться провести возможно малым количеством жидкости. Это необходимо потому, что абсолютно нерастворимых веществ нет и каждый раз при про-

мывании свежей порцией жидкости часть осадка (очень незначительная) переходит в раствор.

Промывание кристаллических осадков проводят холодной дистиллированной водой, в которую можно добавить для уменьшения растворимости одноименные с осадком ионы. При промывании аморфных осадков в состав промывных жидкостей входят электролиты – коагулянты, предотвращающие пептизацию осадка. Аморфные осадки нельзя промывать дистиллированной водой из-за возможности их *пептизации* – перехода осадка в коллоидный раствор, частицы которого проходят через поры фильтра. Их промывают раствором солей аммония с массовой долей 0,01 – нитрата или хлорида аммония, которые нужно предварительно нейтрализовать аммиаком по метиловому оранжевому. Это препятствует коллоидообразованию, способствуя процессу слипания частичек осадка в более крупные – *коагуляции*. Затем осадок количественно переносят на фильтр, для чего к нему приливают небольшими порциями промывную жидкость, взмучивают осадок стеклянной палочкой и сливают суспензию на фильтр. Оставшийся на стакане осадок смывают из промывалки струей промывной жидкости на фильтр, после чего тщательно удаляют частицы осадка со дна и стенок стакана. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью, сливая ее на фильтр.

Для получения более чистых осадков проводят *переосаждение*. Для этого осадок растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды или другого подходящего растворителя, разбавляют водой и вновь осаждают тем же самым реактивом-осадителем. При растворении осадка раствор будет содержать только примеси, соосадившиеся вместе с осадком в результате адсорбции, окклюзии или образования химических соединений и смешанных кристаллов. После повторного осаждения получают более чистые осадки.

Причины загрязнения осадков. Соосаждение и переосаждение.

Основная причина загрязнения осадков – сопряженное осаждение или соосаждение – загрязнение осадка посторонними веществами, которые в данных условиях не осаждаются осадителем.

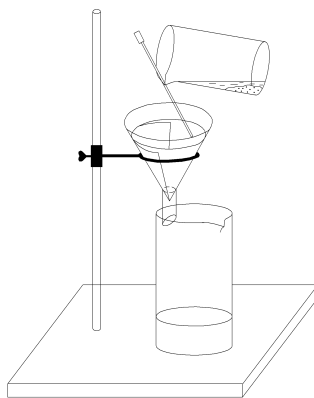


Рис. 4.5. Фильтрование осадков способом декантации

Причины соосаждения:

- 1) образование химических соединений между осаждающим веществом и примесями, которые присутствуют в растворе;
- 2) окклюзия – захват примесей образующимся осадком с его загрязнением не только на поверхности осадка, но и внутри его кристаллов;
- 3) адсорбция – переход примесей в осадок при стоянии.

Чем больше поверхность, тем сильнее адсорбция примесей и загрязнение осадка. Поэтому для уменьшения загрязнения осадка желательно получать кристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью; при осаждении нужно соблюдать условия осаждения в зависимости от структуры получаемых осадков. Снизить загрязнение осадков можно повышением температуры и промыванием. Наиболее надежный способ получения более чистых осадков – переосаждение или повторное осаждение: осадок фильтруют, промывают на фильтре, а затем растворяют в кислоте и снова осаждают. При этом содержание примесей во вновь полученном осадке значительно уменьшается.

5. Получение гравиметрической (весовой) формы. Прокаливание осадка. Влажный фильтр с осадком подсушивают перед помещением в тигель. Подсушенный фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, складывают и помещают в тигель, масса которого доведена до постоянной. Для этого тигель в течение 15-30 мин прокалывают в муфельной печи в тех же условия, в которых будут прокаливать осадок, затем при помощи тигельных щипцов переносят его в эксикатор, оставляют стоять в весовой комнате для охлаждения до комнатной температуры, после чего взвешивают на аналитических весах. Повторяют прокаливание тигля в тех же условиях в течение 5 мин, охлаждают при стоянии в эксикаторе и снова взвешивают на тех же аналитических весах и т.д. Массу тигля считают доведенной до постоянной лишь в том случае, если изменение массы после двух последних прокаливаний будет не больше 0,0002 г. В лабораторном журнале делают запись по следующей форме:

После первого прокаливания 20,1286
После второго прокаливания 20,1280
После третьего прокаливания 20,1278

Озоление фильтра. Тигель, доведенный до постоянной массы, ставят на электроплитку с сеткой, и озоляют фильтр так, чтобы он не загорелся. По окончании озоления осадок в тигле прокаливают в муфельной печи при указанной в методике анализа температуре до получения постоянной массы тигля с гравиметрической формой.

Результаты взвешивания тигля с прокаленным осадком оформляют, как указано выше для пустого тигля.

Осадки прокаливают для получения весовой формы в фарфоровых, кварцевых и платиновых тиглях. Размер тигля подбирают в зависимости от объема осадка. Тигель прокаливают в тех же условиях, в которых будут прокаливать осадок, прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Прокаливание осадков ведут в муфельной печи, снабженной терморегулятором и термопарой, соединенной с пирометрическим милливольтметром.

Расчеты в гравиметрическом анализе

При расчетах в гравиметрическом анализе используют величину *гравиметрического фактора* или фактора пересчета, аналитического множителя (F), представляющего собой отношение молярной массы определяемого вещества (M_A) к молярной массе гравиметрической формы (M_F) этого вещества с учетом стехиометрических коэффициентов для определяемого вещества (a) и гравиметрической формы (b)

$$F = \frac{a \cdot M_A}{b \cdot M_F}.$$

Например, если m – масса гравиметрической формы BaSO_4 , а в результате анализа требуется определить массу серы S , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу BaSO_4 , как $M(\text{BaSO}_4)$, молярную массу S как $M(S)$. Составим пропорцию:

из $M(\text{BaSO}_4)$ г BaSO_4 получается $M(S)$ г S

из $m(\text{BaSO}_4)$ г — x г S .

Решая эту пропорцию, получаем:

$$x = m(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)}.$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы и есть фактор пересчета, или гравиметрический фактор (множитель). Следовательно,

$$x = m \cdot F.$$

Гравиметрический фактор показывает массу определяемого вещества, которое соответствует одному грамму весовой (гравиметрической) формы.

Расчет навески анализируемого вещества. Расчет проводят с учетом структуры образующегося осадка: для кристаллических осадков используют рекомендуемую массу гравиметрической (весовой) формы определяемого вещества, равную 0,5 г, а для объемистых аморфных осадков – 0,1 г.

Формулы для расчета навески определяемого вещества (g , г):

а) для кристаллических осадков

$$g = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,5}{b \cdot M_{\Gamma}};$$

б) для аморфных осадков

$$g = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,1}{b \cdot M_{\Gamma}},$$

где M_A – молярная масса определяемого вещества, г/моль; M_{Γ} – молярная масса весовой формы, г/моль; a, b – коэффициенты.

Значения 0,5 и 0,1 соответствуют практически удобной массе весовой формы определяемого вещества в граммах для кристаллических и аморфных осадков.

Расчет объема раствора реактива-осадителя. Для осаждения кристаллических и аморфных осадков необходимо брать количество реактива-осадителя, превышающее рассчитанное, в полтора раза. Для осаждения кристаллических осадков отмеренный объем раствора осадителя разбавляют водой примерно до 50 мл, так как пользуются разбавленными растворами. Для осаждения аморфных осадков пользуются концентрированными растворами осадителя – отмеренный объем раствора осадителя разбавляют водой только до 5 мл.

Для расчета объема раствора осадителя (V_B , мл) пользуются формулой

$$V_B = \frac{1,5 \cdot b M_B \cdot g}{a M_A \cdot C \cdot \rho}$$

где g – навеска определяемого вещества, г; M_A – молярная масса определяемого вещества, г/моль; M_B – молярная масса реактива-осадителя, г/моль; C – концентрация раствора осадителя в массовых долях; ρ – плотность раствора осадителя, г/см³; a , b – коэффициенты, определяемые из уравнений реакций.

Расчет результатов гравиметрического анализа:

а) расчет массы определяемого вещества (g_A , г):

$$g_A = m_{\Gamma} \cdot F,$$

где m_{Γ} – масса весовой формы определяемого вещества, г; F – гравиметрический фактор определяемого вещества.

б) расчет массовой доли определяемого вещества (ω_A , %):

$$\omega_A = \frac{m_{\Gamma} \cdot F}{g} \cdot 100,$$

где m_{Γ} – масса весовой формы, г; F – гравиметрический фактор; g – масса навески определяемого вещества, г.

Гравиметрический метод считают самым надежным и используют для оценки надежности других методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количественный химический анализ является одним из основных разделов аналитической химии. Несмотря на то, что в настоящее время все более широкое применение получают физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа, значение химических методов количественного анализа остается прежним. Это связано, прежде всего, с тем, что химические методы анализа просты в экспериментальном выполнении и обладают высокой точностью.

Любой производственный процесс на современном производстве начинается с анализа исходных материалов и заканчивается анализом готовой продукции, а контроль оптимального хода самого производственного процесса непосредственно осуществляется с помощью анализа. Поэтому будущим инженерам-технологам необходимо знание основ химических методов количественного анализа.

Настоящее пособие поможет студентам глубже познакомиться с теоретическими основами химического количественного анализа и применить полученные знания не только в лабораторном практикуме в анализе строительных материалов, но и в дальнейшей производственной и научной деятельности. Оно может быть полезно всем студентам, начинающим изучение аналитической химии, студентам-дипломникам и аспирантам, использующим в анализе гравиметрический и титриметрические методы количественного анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
2. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 2: Физико-химические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.
3. Аналитическая химия / Под ред. А.А. Ищенко – М., Высшая школа, 2004.
4. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии. Т.2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков – М., Химия, 1976.
5. *Алексеев, В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М., Химия, 1975.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.
7. *Барковский, В.Ф.* Основы физико-химических методов анализа: Учебник для техникумов / Под ред В.Ф. Барковского. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.
8. *Ляликов, Ю.С.* Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1978. – 536 с.
9. *Тикунова, И.В.* Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пособие / И.В. Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2006. – 208 с.
10. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1997. – 248 с.
11. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 367с.
12. *Лопанов, А.Н.* Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. – 160 с.
13. Основы аналитической химии: практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 464 с.
14. *Петрухин, О.М.* Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М: Химия, 1992. – 400с.
15. Практикум по аналитической химии. Учеб. пособие для вузов./ В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. Под ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000, 328с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	
Предмет и задачи аналитической химии	4
Классификация методов анализа.....	5
Основные операции анализа.....	7
Характеристики методов анализа.....	9
Аналитические реакции	11
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	
Г л а в а I. Химическое равновесие в гомогенных системах	16
Закон действующих масс в аналитической химии.	
Понятие активности.....	16
Электролитическая диссоциация веществ в растворах.	
Теория Аррениуса.....	19
Понятие эквивалента вещества	22
Теория сильных электролитов. Ионная сила раствора.....	24
Ионное произведение воды. Понятие о pH	26
Буферные растворы, их роль в анализе, механизм действия	27
Гидролиз солей: роль в анализе.....	29
Способы выражения концентрации растворов	31
Г л а в а II. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) в химическом анализе.....	33
Окислительно-восстановительный потенциал.	
Уравнение Нернста	33
Г л а в а III. Комплексные соединения в химическом анализе.....	35
Строение комплексных соединений	35
Диссоциация комплексов в водных растворах.....	37
Г л а в а IV. Теоретические основы осаждения.....	39
Растворимость и произведение растворимости	39
Условия образования и растворения осадков	40
Влияние различных факторов на растворимость осадков.	
Солевой эффект	41

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный дробный и систематический анализы	44
Аналитическая классификация катионов и анионов	45

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Г л а в а V. Основы титриметрического метода анализа	48
---	-----------

Основные понятия в титриметрии	48
Классификация титриметрических методов анализа	49
Способы титрования.....	50
Техника приготовления стандартных растворов	51
Закон эквивалентов и правило пропорциональности	52
Расчет результатов в титриметрии	53

Г л а в а VI. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	55
---	-----------

Приготовление и стандартизация раствора хлористоводородной кислоты	56
Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия	59
Расчет pH в растворах различных электролитов	62
Кривые кислотно-основного титрования	71
Кривая титрования сильной кислоты щелочью	72
Титрование слабой кислоты щелочью	74
Кривая титрования слабого основания сильной кислотой	77
Индикаторы метода нейтрализации. Причины изменения окраски кислотно-основных индикаторов	78
Основные характеристики индикаторов.....	82
Выбор кислотно-основных индикаторов.....	84
Ошибки кислотно-основного титрования	85

Г л а в а VII. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия или оксидиметрия).....	86
---	-----------

Графический метод изображения окислительно- восстановительного взаимодействия	87
Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)	90
Метод перманганатометрии	91

Автокаталитические и сопряженные реакции в перманганатометрии	92
Приготовление и стандартизация рабочих растворов, фиксирование точки эквивалентности в перманганатометрии	93
Преимущества и недостатки перманганатометрии	97
Метод иодометрии	98
Методы иодометрического титрования	98
Приготовление и стандартизация рабочих растворов, фиксирование точки эквивалентности в иодометрии	99
Преимущества и недостатки иодометрии	105
Г л а в а VIII. Комплексометрическое титрование	106
Сущность метода комплексонометрии	107
Использование различных способов титрования в комплексонометрии	109
Установление точки эквивалентности в комплексометрии	110
Приготовление и стандартизация раствора комплексона III	112
Г л а в а IX. Основы гравиметрического анализа	114
Основные операции гравиметрического анализа	116
Причины загрязнения осадков. Соосаждение и переосаждение.	119
Расчеты в гравиметрическом анализе	121
Заключение	124
Библиографический список	125

Полуэктова Валентина Анатольевна
Дробницкая Надежда Васильевна

Подписано в печать 16.05.17. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 15,3. Уч.-изд. л. 8,1.
Тираж 72 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46