

Аналитическая ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

под ред. д-ра хим. наук проф. ПЕТРУХИНА О.М.

*Рекомендовано Комитетом по высшей школе
Миннауки Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических специальностей
высших учебных заведений*



**МОСКВА
"ХИМИЯ"
1993**

ББК 543
А 64
УДК 543(076.5)

Рецензенты:

проф. Н. Н. Басаргин, проф., зав. кафедрой аналит. хим. Казанского хим.-технолог. ин-та им. С. М. Кирова Цивунии В. С.

А 64 Аналитическая химия. Химические методы анализа/Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1992, 400 с. Ил.
ISBN 5—7245—0640—8

Рассмотрены теоретические основы аналитической химии, методы количественного и качественного химического анализа. Даны описания практических работ по анализу неорганических и органических объектов. Включены вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов, библиографический список. Отдельная глава посвящена метрологической характеристике методов аналитической химии и результатов анализа. Приведены программы типовых расчетов на микрокалькуляторах, а также необходимые справочные данные.

Предназначена для студентов химико-технологических вузов.

А 1707000000-059 Инф. письмо
050(01)-93

ББК 543

ISBN 5—7245—0640—8 © Власова Е. Г., Жуков А. Ф., Колосова И. Ф., Комарова К. А., Кузнецов В. В., Кузнецова Л. Б., Кучкарев Е. А., Медведева Л. Н., Оганесян Л. Б., Огарева М. Б., Петрухин О. М., Рогатинская С. Л., Румянцова Н. Д., Саморукова О. Л., Тимербаев А. Р., Кошкова Н. Ф.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
<i>Часть первая</i>	
ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	11
Глава 1. Введение в аналитическую химию	11
1.1. Предмет аналитической химии	11
1.2. Значение аналитической химии	13
1.3. Классификация методов анализа. Основные термины аналитической химии	15
<i>Библиографический список</i>	<i>19</i>
Глава 2. Химические равновесия	19
2.1. Константы равновесия	19
2.2. Протолитические равновесия	22
2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов	23
2.2.2. Буферные растворы	26
2.2.3. Неводные растворители	31
2.3. Реакции комплексообразования	36
2.3.1. Определение понятий	37
2.3.2. Равновесия в растворах комплексов	38
2.3.3. Устойчивость комплексов	39
2.3.4. Примеры использования комплексов в аналитической химии	44
2.4. Окислительно-восстановительные равновесия	46
2.5. Гетерогенные равновесия	50
<i>Библиографический список</i>	<i>52</i>
Глава 3. Органические аналитические реагенты	53
3.1. Функциональные и аналитико-активные группы	53
3.2. Реакции осаждения	56
3.3. Реакции образования окрашенных комплексов	58
3.4. Другие типы реакций	59
3.5. Индикаторы	60
<i>Библиографический список</i>	<i>63</i>
Глава 4. Отбор и подготовка пробы к анализу	63
4.1. Отбор пробы	64
4.2. Подготовка пробы	65
4.2.1. Разложение пробы	65
4.2.2. Методы разделения и концентрирования	67
<i>Библиографический список</i>	<i>82</i>
Глава 5. Погрешности аналитических определений и их оценка	83
5.1. Виды погрешностей	83
5.2. Оценка случайных отклонений	86
5.3. Статистическое распределение погрешностей. Предел обнаружения	89
5.4. Исключение промахов из выборки	95
5.5. Сравнение двух выборок. Обнаружение систематических погрешностей	97

5.6. Классификация систематических погрешностей. Коэффициент корреляции	100
5.7. Сложение случайных и систематических погрешностей. Представление результатов анализа	102
5.8. Погрешности некоторых методов анализа	104
5.8.1. Гравиметрический метод	104
5.8.2. Прямой титриметрический метод	104
<i>Библиографический список</i>	107

Часть вторая

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ 108

Глава 6. Аналитическая химическая реакция 108

6.1. Типы химических реакций 110

6.2. Условия проведения аналитических реакций 119

Глава 7. Систематический и дробный качественный анализ 120

Глава 8. Техника эксперимента 124

Глава 9. Анализ смеси катионов 131

Глава 10. Анализ неизвестного вещества 134

Вопросы и задачи 138

Библиографический список 138

Часть третья

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ 139

Глава 11. Гравиметрический метод анализа 139

11.1. Теоретические основы метода осаждения 140

 11.1.1. Механизм процесса осаждения 140

 11.1.2. Растворимость осадков 144

 11.1.3. Загрязнение осадков 148

 11.1.4. Выбор осадителя 151

11.2. Органические аналитические реагенты-осадители 151

11.3. Применение реакций внешнесферного комплексообразования 155

11.4. Получение осаждаемой формы 156

11.5. Фильтрование и промывание осадка 156

11.6. Получение гравиметрической формы 158

11.7. Расчеты в гравиметрическом анализе 160

11.8. Применение гравиметрического метода анализа 161

11.9. Техника эксперимента 162

 11.9.1. Оборудование 162

 11.9.2. Техника проведения гравиметрического анализа 165

Практические работы 169

Работа 1. Определение сульфатов 169

Работа 2. Определение железа 171

Работа 3. Определение никеля 172

Работа 4. Определение кобальта 173

Работа 5. Определение перхлоратов 173

Работа 6. Определение салициловой кислоты 174

Вопросы и задачи	174
<i>Библиографический список</i>	176

Глава 12. Титриметрические методы анализа 177

12.1. Принципы титриметрических методов анализа 177

12.2. Теоретические кривые титрования 179

12.3. Установление точки эквивалентности 181

12.4. Погрешности в титриметрических методах анализа 182

12.5. Расчеты в титриметрическом методе анализа 184

12.6. Способы титрования 186

 12.6.1. Прямое титрование 186

 12.6.2. Обратное титрование 187

 12.6.3. Титрование по заместителю 187

12.7. Первичные и вторичные стандартные растворы 188

12.8. Техника эксперимента 189

 12.8.1. Измерение объемов растворов, мерная посуда 189

 12.8.2. Приготовление стандартных растворов 195

 12.8.3. Установка титра растворов титрантов 198

 12.8.4. Общие указания по выполнению титриметрических определений 200

Библиографический список 201

Глава 13. Методы кислотно-основного титрования 201

13.1. Теоретические основы методов 201

 13.1.1. Теории кислот и оснований 201

 13.1.2. Протонная теория Бренстеда — Лоури 203

 13.1.3. Кислотно-основное взаимодействие и количественная оценка кислотности и основности 206

13.2. Кислотно-основное титрование 207

 13.2.1. Кривые титрования сильных одноосновных протолигов 209

 13.2.2. Кривые титрования слабых одноосновных протолигов 213

 13.2.3. Кривые титрования смесей кислот (оснований) 217

 13.2.4. Кривые титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований 221

 13.2.5. Влияние различных факторов на кривые титрования 225

 13.2.6. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы 227

 13.2.6.1. Классификация и важнейшие кислотно-основные индикаторы 229

 13.2.6.2. Индикаторные погрешности 232

13.3. Стандартные растворы 233

 13.3.1. Приготовление 0,1 М раствора кислоты 234

 13.3.2. Приготовление 0,1 М раствора щелочи 237

13.4. Вещества, определяемые методом кислотно-основного титрования 238

Практические работы 240

Работа 1. Определение Na_2CO_3 240

Работа 2. Анализ смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 242

Работа 3. Определение солей аммония 243

Работа 4. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю 245

Работа 5. Определение некоторых оксидов и карбонатов 245

Работа 6. Определение солей щелочноземельных металлов 246

Работа 7. Определение кислот	247
Работа 8. Определение солей с использованием ионного обмена	249
Работа 9. Определение спиртов	250
Работа 10. Определение фенолов в неводных растворах	251
Работа 11. Определение кислотного числа и числа омыления в полимерах	251
Вопросы и задачи	252
Библиографический список	258
Глава 14. Методы окислительно-восстановительного титрования	259
14.1. Теоретические основы методов	259
14.1.1. Окислительно-восстановительные системы	259
14.1.2. Уравнение Нернста	263
14.1.3. Факторы, влияющие на потенциал	264
14.1.4. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций	270
14.1.5. Окислительно-восстановительные равновесия и способы их смещения	271
14.1.6. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях	272
14.1.7. Механизм окислительно-восстановительных реакций	274
14.1.8. Кинетика окислительно-восстановительных реакций	275
14.1.9. Окислительно-восстановительные реакции в неводных средах	279
14.2. Кривые титрования	281
14.2.1. Расчет теоретических кривых	281
14.2.2. Влияние условий титрования на ход кривых	285
14.2.3. Титрование многокомпонентных систем	286
14.2.4. Определение точки эквивалентности	288
14.2.5. Окислительно-восстановительные индикаторы	289
14.2.6. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования	293
14.3. Перманганатометрия	297
14.3.1. Особенности и возможности метода	297
14.3.2. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия (вторичного стандарта)	301
Практические работы	304
Работа 1. Определение железа (II)	304
Работа 2. Определение железа (III)	305
Работа 3. Анализ растворов, содержащих железо (II) и железо (III)	305
Работа 4. Определение кальция	305
Работа 5. Определение бихромата калия	307
Работа 6. Определение пероксида водорода	307
Работа 7. Определение нитритов	308
Работа 8. Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты	308
14.4. Иодометрия	309
14.4.1. Особенности и возможности метода	309
14.4.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия (вторичный стандарт)	311
Практические работы	315
Работа 1. Определение меди (II)	315
Работа 2. Определение сильных кислот	316

Работа 3. Определение сульфитов	316
Работа 4. Определение формальдегида	317
14.5. Иодиметрия	318
14.5.1. Особенности и возможности метода	318
14.5.2. Приготовление и стандартизация раствора иода (вторичный стандарт)	320
Практические работы	321
Работа 1. Определение аскорбиновой кислоты	321
Работа 2. Определение β -нафтола	322
Вопросы и задачи	322
Библиографический список	326
Глава 15. Методы комплексонометрического титрования	327
15.1. Реакции комплексообразования в титриметрическом анализе	327
15.2. Скорость и механизм реакций комплексообразования	330
15.3. Комплексоны класса аммиополикарбоновых кислот	333
15.3.1. Протолитические свойства ЭДТА	337
15.3.2. Хелатообразование ЭДТА с ионами металлов	338
15.3.3. Равновесия реакций комплексообразования	341
15.3.4. Условные константы устойчивости	345
15.3.5. Выбор условий титрования	347
15.4. Кривые комплексонометрического титрования	350
15.4.1. Скачок на кривой титрования	353
15.4.2. Определение точки эквивалентности	354
15.5. Комплексонометрические индикаторы (металлоиндикаторы)	354
15.5.1. Типы металлоиндикаторов	356
15.5.2. Условия применения металлоиндикаторов	359
15.6. Приемы улучшения избирательности титрования	361
15.6.1. Влияние кислотности среды	361
15.6.2. Использование маскирующих реагентов	362
15.7. Прямые и косвенные способы комплексонометрического титрования	364
15.8. Определение анионов	366
Практические работы	369
Работа 1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА	369
Работа 2. Определение кальция	370
Работа 3. Определение магния	372
Работа 4. Определение железа	373
Работа 5. Определение алюминия	374
Работа 6. Определение марганца	376
Работа 7. Определение меди (II)	377
Работа 8. Определение свинца	378
Вопросы и задачи	379
Библиографический список	382
Приложения	382
1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ	382
2. Стандартные потенциалы	384
3. Логарифмы ступенчатых (K_n) и общих констант устойчивости (β_n) некоторых комплексов ионов металлов с различными лигандами	385
4. Версии программ для выполнения типовых расчетов на микрокалькуляторах (МК)	389

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс химических методов анализа в химико-технологических вузах играет в существенной степени роль общеобразовательного курса, тесно связанного с другими общехимическими дисциплинами. Традиционно подчеркивается, что классическая аналитическая химия опирается на курс общей и неорганической химии. Однако уже в этом случае знание некоторых ее разделов, например химии комплексных соединений, требуется в большем объеме, чем обычно излагается на первом курсе. Помимо сведений, которые студент может получить в курсе общей и неорганической химии, для успешного усвоения аналитической химии необходимы знания и других дисциплин: органической химии, когда речь идет об органических аналитических реагентах, физической химии, некоторых разделов прикладной математики и т. д. Все эти сведения собраны в гл. 3—5.

Далее последовательно излагаются методы аналитической химии, качественный анализ (гл. 6—10), гравиметрический (гл. 11) и титриметрические методы (гл. 12—15). Каждая глава включает необходимый минимум теоретических сведений, а также методически согласующееся с ним описание практических работ по анализу неорганических и органических объектов и техники эксперимента, вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов, библиографический список. Отдельная глава посвящена метрологической характеристике методов аналитической химии и результатов анализа. В приложении даны программы типовых расчетов на микрокалькуляторах, а также необходимые справочные данные.

Таким образом, главы относительно самостоятельны, что привело к небольшому, допустимому, с нашей точки зрения, повтору и содержат весь необходимый для изучения материал, в том числе вопросы и задачи, которые можно использовать и при самостоятельной подготовке к занятиям.

Данный учебник написан для химических вузов, т. е. для вузов, в которых химия является обязательным общеобразовательным предметом и аналитическая химия — частью общеобразовательной подготовки студента. Здесь уместно привести цитату из учебника аналитической химии Н. А. Меншуткина [1, с. 19]: «Представив весь ход занятий по аналитической химии в виде задач, решение которых предоставлено занимающемуся, мы должны указать на то, что для подобного решения задач аналитическая химия даст строго определенный путь.

Эта определенность (систематичность решения задач аналитической химии) имеет большое педагогическое значение. Занимающийся приучается при этом применять свойства соединений к решению вопросов, выводить условия реакций, комбинировать их. Весь этот ряд умственных процессов можно выразить так: аналитическая химия приучает химически думать. Достижение последнего представляется самым важным при практических занятиях аналитической химией». Несмотря на то что эта цитата из учебника, вышедшего восьмым изданием в 1897 г., добавить к ней нечего.

Учебник подготовлен коллективом кафедры аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. Предисловие к гл. 1 «Введение в аналитическую химию» написано проф. О. М. Петрухиным; гл. 2 «Химические равновесия»: разд. 2.1 и 2.5 — доц. А. Ф. Жуковым, разд. 2.2 — доц. Л. Б. Кузнецовой, разд. 2.3 — проф. О. М. Петрухиным, разд. 2.4 — доц. С. Л. Рогатинской; гл. 3 «Органические аналитические реагенты» — проф. О. М. Петрухиным; гл. 4 «Отбор и подготовка пробы к анализу» — ст. н. сотр. А. Р. Тимербаевым; гл. 5 «Погрешности аналитических определений и их оценка» — доц. Е. А. Кучкаревым; гл. 6 «Аналитическая химическая реакция», гл. 7 «Систематический и дробный качественный анализ» — доц. И. Ф. Колосовой; гл. 8 «Техника эксперимента» — доц. Л. Б. Кузнецовой; гл. 9 «Анализ смеси катионов» и гл. 10 «Анализ неизвестного вещества» — Вопросы и задачи — доц. И. Ф. Колосовой; гл. 11 «Гравиметрический метод анализа»: разд. 11.1, 11.3—11.9 — доц. Л. Б. Кузнецовой, разд. 11.2 и практические работы 3—6 — доц. Е. Г. Власовой; практические работы 1,2 и Вопросы и задачи — доц. Н. Д. Румянцевой; гл. 12 «Титриметрические методы анализа» и гл. 13 «Методы кислотно-основного титрования»; разд. 13.1, 13.2, 13.4, практические работы, Вопросы и задачи — доц. Оганесян Л. Б., разд. 13.2 — доц. Л. Б. Кузнецовой; гл. 14 «Методы окислительно-восстановительного титрования»; разд. 14.1 — доц. С. Л. Рогатинской, разд. 14.2 — доц. К. А. Комаровой, разд. 14.2—14.5 и практические работы — ст. преп. Л. Н. Медведевой, Вопросы и задачи — асс. И. Ф. Коньковой; гл. 15 «Методы комплекснометрического титрования»; разд. 15.1—15.5 — проф. В. В. Кузнецовым, разд. 15.6—15.8 — доц. М. Б. Огаревой; практические работы — доц. О. Л. Саморуковой, вопросы и задачи — доц. М. Б. Огаревой. Приложение 1 — доц. Л. Б. Кузнецовой, приложение 2 — доц. С. Л. Рогатинской, приложение 3 — ст. преп. Л. Н. Медведевой, приложение 4 — проф. В. В. Кузнецовым.

Общая редакция учебника осуществлена проф. О. М. Петрухиным.

Учебник обобщает длительный опыт преподавания курса в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева, он охватывает важнейшие разделы аналитической химии, знание которых необходимо сегодняшнему студенту химику-технологу. Книга рассчитана на студентов, однако она будет полезна преподавателям химических факультетов университетов и химико-технологических вузов, поскольку в ней отражены общие методические аспекты преподавания аналитической химии, а также сотрудникам научно-исследовательских институтов. Конечно, мы хотели выполнить работу как можно лучше. Насколько это удалось — судить не нам, и мы с благодарностью примем все замечания, касающиеся как существа, так и формы изложения.

Часть первая

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Естественно желание, прежде чем писать учебник «Аналитическая химия», попытаться ответить на вопрос: что подразумевают авторы под понятием «аналитическая химия»? Осознание, что есть данная дисциплина, всегда необходимо, так как содержание дисциплины меняется во времени; тем более это необходимо в период ломки старых представлений, а мы переживаем именно такое время в высшем образовании. Требования времени должны найти отражение во всем цикле программного обеспечения, важнейшим элементом которого является учебник. Переходность периода делает необходимым хотя бы кратко остановиться на принципах классификации наук, чтобы понять какое место занимает аналитическая химия среди других дисциплин.

1.1. ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

До настоящего времени классификация наук основывалась прежде всего на объектном принципе, начало которому было положено Ф. Энгельсом, утверждавшим, что каждая наука анализирует отдельную форму движения или ряд связанных между собой и переходящих друг в друга форм движения. Объектный принцип остается основным и в современной классификации наук. Следствием объектного принципа классификации является деление наук на геологию, физику, химию, биологию и другие, а внутри химических наук — на неорганическую, органическую химию и др. В то же время исследователи всегда в большей или меньшей степени отдавали себе отчет в том, что природа как целое — неделима и деление на отдельные дисциплины может быть только условным, а потому может меняться в зависимости от цели науковедческого исследования; при этом подчеркиваются те или иные классификационные признаки или тенденции развития.

Аналитическая химия как научная дисциплина, область техники, область деятельности весьма обширна, если не сказать огромна. Поэтому определение понятия «аналитическая химия» по необходимости неоднозначно, более того, справедливо, видимо, в этом случае утверждение, что широта понятия,

многозначность его определения составляют условие подлинного понимания сущности вещей. Попытка же кратко ответить на вопрос, что такое аналитическая химия, попытка кратко определить понятие «аналитическая химия» приводит к тому, что чаще всего в качестве определения подчеркиваются те или иные существенные стороны понятия. Однако во всех определениях подчеркивается прежде всего цель, задача аналитической химии: определение качественного и количественного состава материальных тел и развитие принципов и методов решения этой задачи. Таким образом, наиболее существенным в определении понятия «аналитическая химия» является не объект исследования — и это несмотря на то, что объектный принцип классификации наук является традиционным и наиболее признанным, — а цель. Цель как главный определяющий параметр при классификации науки — один из признаков прикладного характера данной науки.

К запросам производства отнюдь не безразличны и другие, в том числе более фундаментальные дисциплины. Здесь уместно напомнить высказывание Ф. Энгельса о том, что никакие университеты не имеют такого значения для развития науки, как потребность производства. Правда, роль науки с тех пор, с одной стороны, возросла, что отражается в признании науки производительной силой, а с другой — в настоящее время общественное мнение, к сожалению, чаще хотело бы видеть в науке в целом лишь средство решения сиюминутных практических задач. И все-таки влияние на развитие той или иной дисциплины общественного производства, развитие общества в целом определяются тем, насколько важны для данной науки прикладные задачи. Дело в том, что проблемы, возникающие в ходе развития общественной практики, как правило, не могут быть решены какой-либо одной областью знания. Как правило, для решения прикладных задач требуется взаимодействие естественных, технических и общественных наук. Причем необходимо учитывать, что уровень знаний, достигнутый в тот или иной момент развития необходимой области исследования, обычно открывает более или менее широкий спектр научных проблем, ждущих своего решения. Как правило, этот спектр бывает значительно шире, чем спектр интеллектуальных и материальных ресурсов, которыми располагает научное общество. Выбор проблем, их актуализация проводятся за счет привлечения соображений различного порядка. Наконец, важно подчеркнуть, что сближение науки с практикой не только порождает тенденцию к взаимодействию всех трех групп наук, но и превращает ее в один из факторов, определяющих движение переднего края науки.

Особенности развития прикладных дисциплин характерны и для аналитической химии. История аналитической химии

полна примеров, иллюстрирующих определяющую роль общественного, социального заказа в ее развитии. Достаточно напомнить быстрое развитие методов концентрирования и определения следовых количеств элементов в 50-е годы, обусловленное работами по получению чистых веществ, или современное развитие методов анализа объектов окружающей среды в связи с осознанием экологической ситуации в мире.

1.2. ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Значение аналитической химии определяется необходимостью общества в аналитических результатах, в установлении качественного и количественного состава вещества. Объектами анализа могут быть природные продукты или промышленные материалы неорганического или органического происхождения, чистые соединения, металлы и сложные сплавы. Иногда необходимо выполнить анализ очень быстро, а порой — на большом расстоянии. Значение аналитической химии, таким образом, определяется как уровнем развития общества, общественной потребностью в результатах анализа, так и уровнем развития самой аналитической химии. Чем же определяется значение аналитической химии для современного общества? Ответить на этот вопрос можно с помощью примеров. Мы используем этот прием, предполагая, что всякий заинтересованный читатель вполне сможет найти нужные аналогии.

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

Появилась настоятельная необходимость разрабатывать методы определения потенциально канцерогенных соединений: ароматических углеводородов, аминов, азокрасителей, сильно ядовитых органических соединений, например хлорпроизводных бензодиоксиана и бензофурана. Для этой цели разрабатывают методы отбора проб, концентрирования и анализа, создают специальные, довольно дорогостоящие лаборатории.

Загрязнение окружающей среды, с одной стороны, и интенсивное использование удобрений, пестицидов, стимуляторов роста, с другой, привело к настоятельной необходимости контроля всей сельскохозяйственной продукции и в целом всех пищевых продуктов. В ряде стран анализ пищевых продуктов по объему обгоняет такие традиционные области применения

аналитической химии, как металлургия. Таким образом, знание состава окружающей среды стало в буквальном смысле слова жизненно необходимым. Задача контроля столь большого числа объектов и возросший в связи с этим объем работы привели к необходимости повысить эффективность аналитической службы, разрабатывать и широко внедрять автоматические методы анализа.

Следующим важным моментом, характеризующим современный социальный заказ общества аналитической химии, связан с созданием полностью или частично автоматизированных химических предприятий и тенденцией к увеличению доли таких предприятий в общем объеме производства. Технологический процесс усложняется, и для повышения его эффективности необходим детальный контроль состава технологических потоков. Все чаще контролировать производство из лаборатории становится невозможным, возникает необходимость переноса средств контроля непосредственно в цех, туда, откуда, собственно, и управляют технологическим процессом. Соответственно должен быть изменен по сравнению с обычным и сам процесс анализа.

Под анализом в целом понимают последовательность процедур отбора пробы, транспортировки ее в лабораторию, приготовления к анализу, собственно анализ, обработку информации и передачу ее потребителю, который, опираясь на результаты анализа, принимает то или иное решение. Промышленный автоанализатор — датчик химического состава (ДС) — все процедуры анализа должен проводить автоматически и без участия оператора. Более того, ДС должен удовлетворять требованиям и быть частью информационно-измерительной системы (ИИС).

ДС должен быть размещен в цехе, работать длительный срок без обслуживания и передавать аналитическую информацию на центральный пульт управления или непосредственно ИИС автоматической системы управления технологией производства (АСУ ТП). Для обычной аналитической лаборатории конечным продуктом ее работы является результат анализа. Выводы из результатов анализа делает потребитель информации, образно говоря, в другой комнате, на другом этаже. Для ДС как части ИИС результат анализа — лишь средство для оценки отклонения контролируемого динамического процесса от оптимального, и вся система в целом должна обладать способностью принимать решение, как должны быть изменены варьируемые параметры для того, чтобы вернуть управляемый процесс к оптимальному режиму.

Для ДС ИИС, контролирующей динамическую систему, становится необходимым учитывать соответствие быстродействия прибора и скорости процесса; последнее, а также

стоимость ДС определяют необходимое число ДС и места расположения ДС в действующей контролируемой технологической схеме. ДС должен выдерживать условия химического промышленного предприятия, например должен быть достаточно коррозионно-устойчивым или механически прочным в условиях вибрации. Значительно более важным по сравнению с лабораторными условиями становится требование к безотказной работе ДС.

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

Обсуждая значение аналитической химии в современном обществе, нельзя хотя бы не упомянуть о разного рода исследовательских престижных проектах, например космических исследованиях, выполнение которых иногда прямо связано с возможностями аналитической химии. Достаточно напомнить о вызвавшем большой общественный резонанс проекте «Вега», позволившем говорить о химическом составе кометы Галлея. Только в результате использования современных дистанционных методов стало возможным обсуждать состав газообразного облака кометы Галлея, атмосферы и грунта Венеры, формулировать химико-аналитические задачи полета на Марс.

Таким образом, состояние и развитие аналитической химии прямо связано с прогрессом общественной жизни в целом. Определение состава вещества — в лаборатории, на предприятии, в поле, в космосе, иногда на большом расстоянии от объекта анализа, часто в реальном режиме времени — стало настолько важным, что все научные дисциплины участвуют в создании методов анализа.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В соответствии с определением аналитической химии как дисциплины, целью которой является развитие методов определения химического состава вещества, различают методы качественного и количественного анализа. В рамках качественного органического анализа весьма важными становятся методы идентификации вещества. Первоначально для определения качественного и количественного состава вещества исполь-

зовали химические реакции получения соединений, обладающих тем или иным аналитическим признаком, например маской, окраской. Именно эта ситуация, для которой было характерно, что за определение качественного и количественного состава материальных тел несли ответственность химия, и была закреплена, отражена понятием «аналитическая химия». В этот достаточно длительный период развития как существовавшее, так и определение к нему почти точно отражали содержание понятия. «Почти» только потому, что уже в самом начале аналитическая химия как часть, пусть небольшую, содержала, например, атомный эмиссионный анализ в виде качественных реакций на щелочные и щелочноземельные элементы, не говоря уже о том, что такой важнейший метод количественного анализа, как гравиметрический, основывался и основывается на измерении массы, т. е. физического свойства.

Однако в настоящее время знание состава окружающего материального мира в буквальном смысле слова стало жизненно важным, что и привело к резкому увеличению предметной области соответствующей научной дисциплины. Задачи аналитической химии перестали быть задачами только химии; реально существующая дисциплина для своих целей использует все формы движения материи. Следуя объектному принципу классификации естественных наук, методы аналитической химии можно разделить на физические, физико-химические, химические и биологические. Налицо ситуация, когда содержание понятия вступило в очевидное противоречие с его общепринятым определением.

Говорит ли это о том, что аналитическая химия исчезла как дисциплина? Конечно, нет, не исчезла, но одновременно необходимо считаться с тем, что аналитическая химия стала частью более общей дисциплины. Здесь не место обсуждать, как ее назвать, как кратко определить понятие этой дисциплины, отметим только, что понятие «химия» часто уходит из названий соответствующей дисциплины, журналов, учебников, и поэтому желающих познакомиться с дискуссией о названии дисциплины отошлем к специальной литературе. В рамках данной книги мы будем понимать под аналитической химией и дисциплину в целом, и ту ее часть, которая основана на использовании химических реакций.

Большое разнообразие аналитических задач и средств их решения привело к довольно развитой системе терминов, используемых для характеристики методов и методик анализа. Остановимся только на основных общеаналитических терминах. Методики количественного анализа характеризуются прежде всего рабочим интервалом определяемых содержаний или динамическим диапазоном, нижней и верхней границей

определяемых содержаний. Для характеристики качественного метода определения используют понятие «предел обнаружения», т. е. минимальное количество или концентрация вещества, которую можно обнаружить с заданной воспроизводимостью. Эти характеристики оценивают на основе общих правил статистической обработки результатов определения (см. гл. 5).

В зависимости от того, определяется ли содержание каждого компонента в пробе или только некоторых, говорят о полном или частичном анализе. Под элементарным анализом понимают такой анализ, в результате которого необходимо определить содержание каждого элемента независимо от того, в составе какого соединения данный элемент находится в пробе. Напротив, целью функционального анализа является определение содержания элементов в виде тех или иных функциональных групп, а целью фазового анализа — распределение элементов по отдельным фазам образца.

Иногда очень важной величиной является масса пробы, необходимая и достаточная для проведения анализа, метод анализа в зависимости от массы пробы (в г) делят на следующие группы: макро- — 0,1—1,0; полумикро- — 0,01—0,10; микро- — 0,001—0,010 и ультрамикрометоды — < 0,001.

Трудоемкость, эффективность анализа часто определяются содержанием элемента в пробе, и в зависимости от содержания говорят о главных (> 1%), второстепенных (0,01—0,1%) и микрокомпонентах или компонентах, присутствующих в пробе в следовых количествах (< 0,01%). В последнем случае часто необходимо проводить предварительное их концентрирование (см. гл. 4).

Терминология научного языка вообще и языка аналитической химии в частности отражает реальное развитие дисциплины; термины могут выпадать из языка, если потребность в знании исчезает, и, наоборот, новые, возникающие, вновь зарождающиеся области знания требуют создания новых терминов. К системе терминов нельзя подходить как к чему-то застывшему, неизменному. Например, снижение значения классического качественного химического анализа, основанного на химических реакциях в водных растворах, привело к тому, что термин «предельное разбавление» практически не встречается в современной научной литературе по аналитической химии. Примером обратной ситуации может служить следующая.

До настоящего времени чаще всего при необходимости определения состава того или иного объекта анализа — воздуха, речной воды, потока технологической жидкости — отбирают часть этого объекта — пробу, и эту пробу анализируют. Такой метод называют дискретным. В последнее время все

чаще стало необходимым определять состав объекта непосредственно в потоке, т. е. используя непрерывные методы анализа. Увеличение объема аналитической работы привело к необходимости создавать устройства, позволяющие интенсифицировать производительность работы аналитика, что в свою очередь привело к созданию лабораторных и промышленных автоанализаторов и автоматических методов анализа.

Первоначально «автоматизировалась» одна или несколько операций анализа. Современные автоанализаторы позволяют автоматизировать всю процедуру анализа, начиная от отбора и подготовки пробы к анализу и кончая записью результатов анализа и выдачи ее потребителю. Автоанализаторы могут использоваться как в лаборатории, так и в промышленности. Выше, в разд. 1.2, мы уже отмечали, что сейчас фактически оформилась новая область аналитической химии — автоматические методы анализа промышленных потоков. В англоязычной литературе эта область обозначается как Process Analytical Chemistry, в литературе на немецком языке используется соответственно термин Prozeßanalytik. При переводе книги последний термин был переведен как «анализ процессов», или «динамический анализ», задача которого была определена как «контроль за макроскопическими потоками материалов или за ходом производственного процесса». Наконец, совсем недавно для обозначения этой области был предложен термин «промышленная аналитическая химия». В ответ на требования промышленности аналитическая химия предложила несколько вариантов решения проблемы создания автоанализаторов, удовлетворяющих требованиям промышленности.

Первая реакция, естественно, привела к выбору методов, удовлетворяющих новым требованиям, из классических, уже имеющихся методов анализа. Наряду с этим стали разрабатываться и принципиально новые. Расширение области применения автоанализаторов обусловило создание автономных, дистанционных, миниатюрных и селективных датчиков состава, для обозначения которых в современной научной литературе часто используют термин химический сенсор или просто сенсор. Появление таких терминов, как промышленная аналитическая химия, сенсор, сенсорный анализ, и нечеткость их определений говорят о формировании новой области аналитической химии, новой области знания, ранее не отраженной в понятиях, не зафиксированной отдельным словом. Развитие этой области обусловлено новыми задачами аналитической химии, задачами контроля окружающей среды, автоматизации химических и биотехнологических производств.

Заканчивая обзор основных общенаучных терминов аналитической химии, можно дополнить этот список, отметив,

что в данном учебнике по аналитической химии качественный анализ представлен в варианте дробного качественного анализа, а из количественных методов будут рассмотрены гравиметрические и кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексонометрические титриметрические методы, причем авторы не делали различия между органическим и неорганическим анализом. Термины, относящиеся к конкретным методам анализа, будут даны в соответствующих главах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Меншуткин Н.* Аналитическая химия. 8-е изд. С.-Петербург. 1897. 485 с.
Маркс К., Энгельс Ф. Соч. Т. 20. С. 564.
Кедров Б. М. Классификация наук. Прогноз К. Маркса о науке будущего. М.: Мысль, 1985. 543 с.
Арсеньев А. С., Библер В. С., Кедров Б. М. Анализ развивающегося понятия. М.: Наука, 1967. 439 с.
 Химический энциклопедический словарь/Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
 Взаимодействие наук. Теоретические и практические аспекты/Под ред. Б. М. Кедрова, П. В. Смирнова. М.: Наука, 1984, 260 с.
Алимарин И. П. Современное представление о науке «Аналитическая химия»//ЖАХ. 1983. Т. 38. № 3. С. 540.
Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем. М.: Химия, 1981. 278 с.

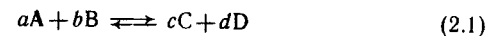
ГЛАВА 2

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

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

Для реакции



изменение свободной энергии в процессе превращения реагентов с активностями a_A и a_B в продукты реакции с активностями a_C и a_D равно:

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

Выражая свободную энергию 1 моля вещества через активности, например для вещества А,

$$G_A = G_A^0 + RT \ln a_A \quad (2.3)$$

и используя уравнение (2.3), получаем

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [a_C^c a_D^d / (a_A^a a_B^b)], \quad (2.4)$$

где

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

Величина ΔG^0 представляет собой константу, характеризующую рассматриваемую реакцию при данной температуре, ее называют изменением стандартной свободной энергии реакции.

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

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

где $K_a = a_D^d a_C^c / (a_A^a a_B^b)$ — термодинамическая константа равновесия.

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

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

Например, для 0,1 моль/л раствора CaCl_2 ионная сила раствора равна

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

Среднеионный коэффициент активности (коэффициент активности отдельного иона определить нельзя, так как нельзя приготовить раствор только катиона или аниона) связан с зарядами ионов и ионной силой раствора. Дебаем и Хюккелем было предложено уравнение, связывающее эти величины:

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

Величина A зависит от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя.

Этот закон достаточно хорошо выполняется для растворов, ионная сила которых не превышает $10^{-3} M$. При большей ионной силе раствора вплоть до $10^{-2} M$ пользуются расширенным уравнением Дебая — Хюккеля

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

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

В условиях, когда $I > 10^{-1}$, значительно уменьшается

число молекул растворителя, образующих сольватную оболочку (в водных растворах — гидратную), характер взаимодействия значительно усложняется, и в этом случае нельзя применять вышеприведенные варианты уравнения Дебая — Хюккеля.

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

$$a_A = [A] \gamma_A, \quad (2.9)$$

где $[A]$ — равновесная концентрация; γ_A — коэффициент активности.

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

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

Константа равновесия служит мерой полноты протекания реакции в данном направлении. Чем больше значение K , тем полнее реакция сдвинута вправо, а малые значения K свидетельствуют, что в системе концентрация C и D незначительны. Константа равновесия зависит от температуры и давления, но не зависит до определенных пределов от концентрации веществ, участвующих в реакции.

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

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

$$[B] = C_B / \alpha_B, \quad (2.11)$$

где α_B — коэффициент побочной (конкурирующей) реакции, зависящей от константы протонирования, комплексообразования и концентрации вещества, ее вызывающей.

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

$$\alpha_{\text{ВН}} = 1 + K_1^{-1}[\text{H}^+] + K_1^{-1}K_2^{-1}[\text{H}^+]^2 + K_1^{-1}K_2^{-1}K_3^{-1}[\text{H}^+]^3 \dots, \quad (2.12)$$

где K_1, K_2, K_3, \dots — константы протонирования.

Активность компонента В будет равна

$$a_{\text{В}} = C_{\text{В}}\gamma_{\text{В}}/\alpha_{\text{В}}. \quad (2.13)$$

Уравнение (2.10) в общем случае примет вид

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

Константу $K_{\text{усл}}$, учитывающую побочные (конкурирующие) реакции, называют условной константой равновесия. Условная константа равновесия связана с концентрационной K_{C} и термодинамической K_{a} константами равновесия следующими выражениями

$$K_{\text{усл}} = K_{\text{C}}k; \quad K_{\text{усл}} = K_{\text{a}}[\gamma_{\text{D}}^d \gamma_{\text{C}}^c / (\gamma_{\text{A}}^a \gamma_{\text{B}}^b)]k,$$

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

Вычисления, проведенные на основании величин K_{a} , дают значение активности той ионной формы компонента, которая участвует в данном равновесии; вычисления, основанные на использовании величин K_{C} , дают значение равновесной концентрации этой ионной формы, а основанные на $K_{\text{усл}}$ — аналитической концентрации компонента во всех его формах. С помощью этих констант характеризуются все виды равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

2.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

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

Для рассмотрения протолитических равновесий коротко остановимся на теории кислот и оснований*.

В конце прошлого столетия Аррениусом создана классическая теория кислот и оснований, в основе которой лежит представление об электролитической диссоциации вещества в водных растворах.

В 1923 г. Бренстед и Лоури предложили протолитическую теорию кислот и оснований, согласно которой к кислотам относят вещества, способные диссоциировать с образованием

протонов, а к основаниям — вещества, способные присоединять протоны.

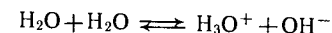
В 1923 г. была создана также электронная теория Льюиса, согласно которой кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи с последующей ионизацией и диссоциацией образовавшегося соединения в соответствующем растворителе.

2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов

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

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

Автопротолиз — самоионизация растворителя, молекулы которого проявляют свойства и кислоты, и основания. Например, для воды



константа равновесия процесса может быть выражена

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

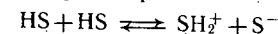
Так как равновесные значения $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и a_{OH^-} очень малы, можно считать, что на активность H_2O практически не влияет присутствие незначительного количества ионов H_3O^+ и OH^- и она равна активности чистого растворителя. Уравнение (2.15) примет вид

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-},$$

где K_w — константа автопротолиза воды, которая при 25 °С составляет

$$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}.$$

В общем виде для растворителя HS



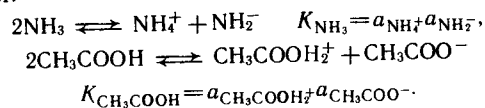
константа автопротолиза (K_{S})

$$K_{\text{S}} = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-}$$

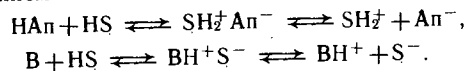
* Подробно теории кислот и оснований рассматриваются в гл. 13.

Положительно заряженная частица носит название лиония, отрицательно заряженная — лиата.

Многие растворители проявляют свойства кислоты и основания:



Протолит проявляет в данном растворителе свойства кислоты, если акцепторные свойства к протону выражены у него слабее, чем у растворителя, в этом случае перенос протона имеет направление от протолита к растворителю. И, наоборот, протолит проявляет в данном растворителе свойства основания, если акцепторные свойства к протону у него выражены сильнее, чем у растворителя; перенос протона имеет направление от растворителя к протолиту. Протонный перенос осуществляется в две стадии — собственно протонный перенос с образованием ионного ассоциата и далее его диссоциация:

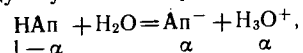


В полярных растворителях, например в воде, ионный ассоциат диссоциирует полностью. Если константа равновесия такого процесса велика ($K > 1$), то кислота или основание практически полностью диссоциируют с образованием аниона и гидроксония или, соответственно, катиона и гидроксид-иона:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = C_{\text{осн.}}$$

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

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



где α — степень диссоциации кислоты.

С учетом концентрации кислоты C , а также

$$K_A = [\text{Aп}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HAп}]$$

получаем

$$K_A = C^2 \alpha^2 / [C(1-\alpha)].$$

Если учесть, что величина α мала, то

$$K_A = C^2 \alpha^2 / C = C \alpha^2,$$

откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha, \quad \text{или} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C}.$$

В случае, когда нельзя пользоваться приближением $C(1-\alpha) = C$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ рассчитывают по уравнениям

$$\alpha^2 C + K_A \alpha - K_A = 0,$$

$$\alpha = (-K_A \pm \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}) / 2C,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C = (-K_A \pm \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}) / 2.$$

Пример. Какую концентрацию кислоты HCl надо взять, чтобы ее pH было таким же, как для раствора 0,08M уксусной кислоты? $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Решение: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = 1,18 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,18 \cdot 10^{-3}) = 2,93.$$

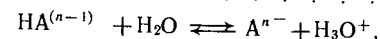
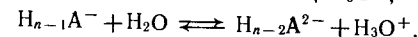
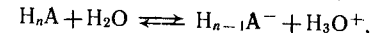
В случае HCl (сильной кислоты)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,93,$$

$$C_{\text{HCl}} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{M}.$$

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



поэтому раствор содержит набор частиц различных форм. Для простоты рассмотрим трехосновную кислоту H_3PO_4 , которая диссоциирует в три стадии:

$$\text{p}K_{A_1} = 2,33, \quad \text{p}K_{A_2} = 7,21, \quad \text{p}K_{A_3} = 12,32 \quad (\text{p}K_A = -\lg K_A).$$

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

Учитывая условия равновесий

$$[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_{A_1} [\text{H}_3\text{PO}_4],$$

$$[\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}] = K_{A_2} [\text{H}_2\text{PO}_4^-],$$

$$[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}] = K_{A_3} [\text{HPO}_4^{2-}]$$

и материального баланса для фосфат-ионов,

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

где C — аналитическая концентрация фосфорной кислоты.

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

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= [\text{H}_3\text{PO}_4] / C, \\ \alpha_2 &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / C = \alpha_3 K_{A1} / [\text{H}^+], \\ \alpha_1 &= [\text{HPO}_4^{2-}] / C = \alpha_3 K_{A1} K_{A2} / [\text{H}^+]^2, \\ \alpha_0 &= [\text{PO}_4^{3-}] / C = \alpha_3 K_{A1} K_{A2} K_{A3} / [\text{H}^+]^3,\end{aligned}$$

где α_0 — доля от $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ полностью депротонированной H_3PO_4 , т. е. доля PO_4^{3-} ; α_1 — доля формы HPO_4^{2-} ; α_2 — H_2PO_4^- ; α_3 — H_3PO_4 .

Доли отдельных форм связаны условием

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

Доля любой формы, полученной при протоллизе H_3PO_4 , зависит от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и, следовательно, от pH раствора, а также от соответствующих констант протоллиза K_{A1} , K_{A2} , K_{A3} . Графическое изображение зависимости α_0 , α_1 , α_2 , α_3 от pH называют

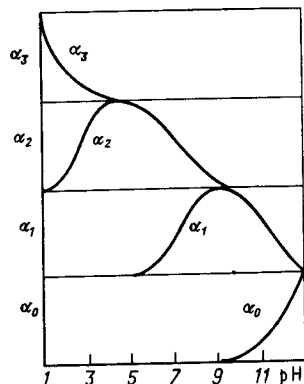


Рис. 2.1. Распределительная диаграмма H_3PO_4

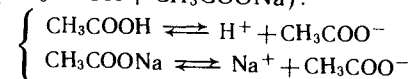
распределительной диаграммой H_3PO_4 (рис. 2.1). Распределительная диаграмма показывает, что при любом значении pH существуют практически только две формы, а содержание остальных незначительно.

2.2.2. Буферные растворы

Очень часто для успешного проведения реакций, в процессе которых выделяются или потребляются ионы H^+ , необходимо не только создать нужное значение pH реакционной среды, но и поддерживать его постоянным в течение реакции. Это достигается, если реакцию проводить в буферных растворах — относительно концентрированном растворе слабой кислоты и сопряженного с ней основания. Если в результате

реакции выделяются H^+ -ионы, то они реагируют с основанием, увеличивая тем самым количество сопряженной кислоты. Если же ионы водорода поглощаются в течение реакции, то количество их восполняется за счет диссоциации слабой кислоты.

В качестве примера рассмотрим ацетатную буферную смесь, состоящую из слабой уксусной кислоты и сопряженного основания ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$):



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

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

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

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

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.17)$$

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

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

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

где K_A — константа диссоциации кислоты; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды.

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

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

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

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

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

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

$$[H^+] = K_A C_{\text{НАП}} / C_{\text{соль}} \quad (2.24)$$

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

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

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

$$[OH^-] = K_B C_{\text{ВОН}} / C_{\text{соль}}; \quad [H^+] = K_w C_{\text{соль}} / (K_B C_{\text{ВОН}}) \quad (2.25)$$

Наглядным примером использования буферных растворов в анализе служит реакция обнаружения или определения ионов Mg^{2+} . В присутствии H_3PO_4 ионы Mg^{2+} будут находиться в растворе, но по мере изменения (уменьшения) концентрации ионов H_3O^+ начнут выпадать аморфные трудно идентифицируемые осадки — соединения магния разного состава: $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(OH)_2$. С помощью буферного раствора (водный раствор аммиака + NH_4Cl , $pH=9$) создают такую среду, что ионы магния в присутствии фосфат-ионов образуют кристаллический осадок определенного состава $MgNH_4PO_4$.

Следует отметить два характерных свойства буферных растворов. Во-первых, pH буферного раствора остается практически постоянным в результате добавления к буферному раствору умеренных количеств сильной кислоты или щелочи. Во-вторых, pH буферных растворов не меняется при разбавлении водой.

Для описания свойств буферных растворов важны следующие характеристики.

1. Уровень pH — значение pH, вблизи которого pH остается относительно постоянным; уровень pH, очевидно, определяется pK_A слабой кислоты, или pK_B слабого основания, входящих в буферную систему. Так, ацетатный буферный раствор поддерживает постоянным pH вблизи значения pK_{CH_3COOH} , равного 4,74.

2. Область буферирования, т. е. интервала pH, в котором pH остается постоянным. Область буферирования pH зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряжен-

ного основания. Обычно буферные растворы готовят так, чтобы соотношение кислоты и основания менялось от 10 до 90% содержания одного из компонентов. Это значит, что область буферирования pH данной буферной системы находится в пределах:

$$pH_1 = pK_A - \lg(0,1/0,9) = pK_A - (-0,95) = pK_A + 0,95, \\ pH_2 = pK_A - \lg(0,9/0,1) = pK_A - 0,95.$$

Следовательно, область буферирования данной буферной системы равна $pK_A \pm 1,0$ единиц pH.

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

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

где da и db — соответственно число молей сильной кислоты или основания, необходимое для изменения pH на величину dpH .

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

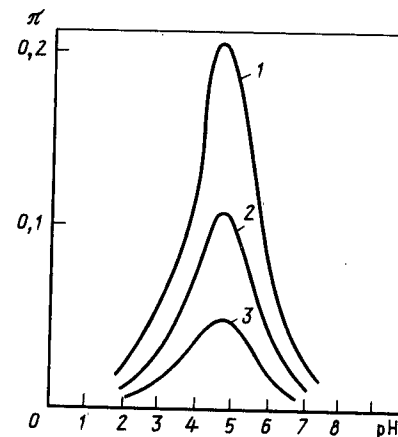


Рис. 2.2. Зависимость емкости π ацетатного буферного раствора от pH при разной концентрации раствора:

$$1 - C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa} = 0,4 \text{ M}; \quad 2 - C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa} = 0,2 \text{ M}; \quad 3 - C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa} = 0,1 \text{ M}$$

центрация. Следует учитывать, что уровень pH не зависит от концентрации, а емкость зависит.

Приведем примеры расчетов pH при использовании буферных растворов.

Пример 1. Сколько миллилитров 0,1M раствора NH_4Cl надо добавить к 50 мл 0,1M раствора аммиака, чтобы получился буферный раствор с $\text{pH} = 9,3$?

Решение: pH рассчитывают по формуле:

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

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}} / C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C_{\text{соль}}^0 V_{\text{доб}} / (V_0 + V_{\text{доб}}),$$

где $C_{\text{соль}}^0$ — концентрация добавленной соли; V_0 — исходный объем NH_4OH ; $V_{\text{доб}}$ — добавленный объем раствора соли.

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{NH}_4\text{OH}}^0 V_0 / (V_0 + V_{\text{доб}}),$$

где $C_{\text{NH}_4\text{OH}}^0$ — концентрация исходного раствора NH_4OH .

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}} / C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^0 V_0 / (C_{\text{соль}}^0 V_{\text{доб}}),$$

$$V_{\text{доб}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^0 V_0 / ([\text{OH}^-] C_{\text{соль}}^0).$$

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

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

Пример 2. Сколько граммов безводного ацетата аммония надо добавить к 200 мл 0,1M раствора уксусной кислоты, чтобы pH полученного раствора изменился по сравнению с исходным на 1?

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

Решение: концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в 0,1M растворе уксусной кислоты рассчитывают по формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

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

По условию задачи значение pH раствора должно измениться по сравнению с исходным на 1, следовательно, новое значение $\text{pH} = 3,87$.

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}} / C_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}, \text{ [см. уравнение (2.24)],}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONH}_4} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 / (1,34 \times 10^{-4}) = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Массу ацетата аммония рассчитывают по уравнению

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

Пример 3. Определить pH раствора, полученного после растворения 27 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 12 г NaH_2PO_4 в 1 л воды.

Решение: в данном случае NaH_2PO_4 выступает как кислота:

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2,0 \cdot 10^{-7}.$$

Концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} / C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 12 / M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,1 \text{ M,}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 27 / M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ M,}$$

$$[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 / 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-7}, \text{ pH} = 6,7.$$

2.2.3. Неводные растворители

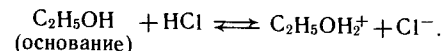
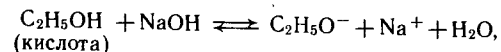
Неводные растворители и смешанные растворители на их основе широко применяют в практике аналитической химии. Свойства растворителя существенно влияют на растворимость вещества, его кислотно-основные свойства и кислотно-основные равновесия в растворе. Одно и то же соединение в зависимости от применяемого растворителя может быть а) кислотой, основанием, амфотерным или нейтральным соединением, б) сильным или слабым электролитом.

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

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

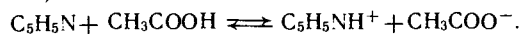
Молекулы протонных растворителей способны отдавать или присоединять протоны. Протонные растворители принимают непосредственное участие в кислотно-основном взаимодействии с растворенным веществом и делятся на три группы: амфипротные, протогенные и протофильные.

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



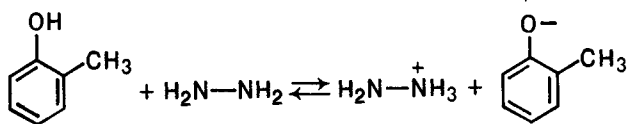
Амфипротные растворители применяют для титрования веществ как кислотного, так и основного характера.

Протогенные растворители отличаются ярко выраженными протонодонорными свойствами. К протогенным растворителям относят карбоновые кислоты (уксусную, муравьиную и др.), серную кислоту и др. Протогенные растворители усиливают основные свойства соединений. Например, в среде безводной уксусной кислоты такое слабое в воде основание, как пиридин ($K_B = 1,5 \cdot 10^{-9}$), является основанием средней силы ($K_B = 3,5 \cdot 10^{-5}$):



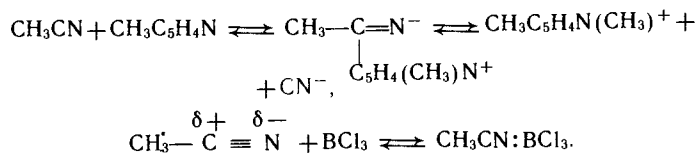
Растворители этого класса применяют для титрования веществ основного характера.

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



Эту группу растворителей применяют для титрования веществ кислотного характера.

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

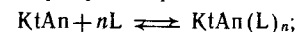


Молекулы дипольных протонных растворителей (муравьиная, серная кислоты, спирты, вода и др.) содержат атомы водорода, связанные с электроотрицательными атомами (O, S, N), и способны к образованию водородных связей с акцепторами протонов. Они обладают высокой диэлектрической проницаемостью, за исключением ряда кислот.

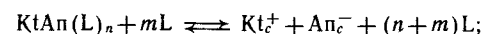
К апольным апротонным растворителям относят углеводороды, их галогенпроизводные, сероуглерод и др. Это растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 15$) и небольшими дипольными моментами ($\mu < 2D$). Взаимодействие их с растворенным веществом обусловлено неспецифическими силами.

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

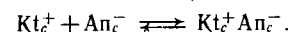
1) образование продукта присоединения



2) диссоциация продукта присоединения на сольватированные ионы



3) образование ассоциатов (ионных пар)



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

1) константой кислотности растворителя LH



2) константой основности ионов лиата L^- растворителя



3) константой кислотности ионов лиония LH_2^+ растворителя



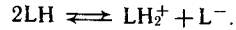
4) константой основности растворителя LH



Кислотность растворителя, согласно Измайлову, определяется средством сольватированных ионов лиата к протону

и характеризуется протонодонорными свойствами растворителя. Оснoвность растворителя, в свою очередь, характеризуется его протонoакцепторными свойствами и определяется энергией сольватации прoтона.

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



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

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

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

Тогда рН растворителя в точке нейтральности (рН_р) определяется соотношением

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

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

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

Существуют также эмпирические шкалы кислотности, например шкалы потенциалов E_S . При этом мерой протяженности шкалы потенциалов данного растворителя служит скачок потенциала между потенциалом полунейтрализации и потенциалом, находящимся на расположенном выше скачка потенциала горизонтальном участке кривой, при титровании растворов наиболее сильных в данном растворителе

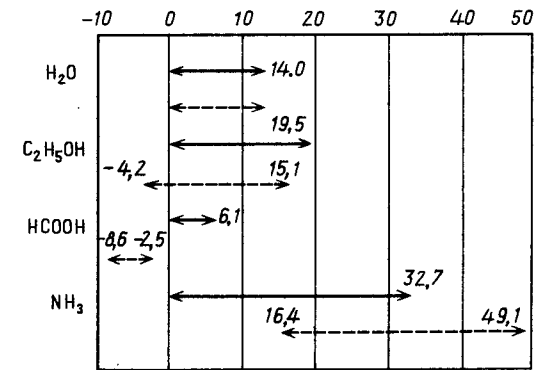


Рис. 2.3. Сопоставление шкал рН_р (сплошная) и рА (пунктирная) различных растворителей

кислот растворами наиболее сильных оснований. Эти шкалы E_S хорошо согласуются со шкалой рА.

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

Протонгенные растворители нивелируют силу оснований и дифференцируют минеральные кислоты. Дифференцирующее действие протонгенного растворителя проявляется тем более отчетливо, чем ниже ϵ , а нивелирующее действие его возрастает с ростом ϵ . Протонфильные растворители нивелируют силу кислот и дифференцируют сильные основания и очень слабые кислоты. Нивелирующее действие протонфильных растворителей возрастает с ростом ϵ . Амфипротные растворители

проявляют дифференцирующую способность в отношении различных групп электролитов, обладающих как кислотными, так и основными свойствами.

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

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

Таким образом, при выборе растворителей в качестве сред для кислотно-основного титрования необходимо учитывать: 1) растворяющую способность растворителя (или смеси растворителей); 2) величину K_S и соотношение константы автопротолиза растворителя и констант диссоциации (K_A , K_B) титруемых веществ. В случае потенциометрического титрования вводят понятие константы титрования (K_T), представляющее собой отношение:

$$K_T = K_S / K_A; \quad K_T = K_S / K_B.$$

При переходе от одного растворителя к другому, при увеличении K_S , константа диссоциации кислоты (или основания) в данной среде должна увеличиваться в большей степени, чем K_S ; при уменьшении K_S значения K_A (K_B) не должны увеличиваться. Необходимо учитывать также положение абсолютной шкалы кислотности растворителя.

2.3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Под комплексными соединениями понимают соединения, образованные двумя или несколькими простыми соединениями, которые могут существовать самостоятельно. При использовании столь широкого определения комплексы помимо соединений металлов включают также соединения органические, например молекулярный комплекс I_2 с бензолом или молекулярный поверхностный комплекс I_2 с крахмалом — основа индикаторной реакции в иодометрии. Ниже мы будем рассматривать только комплексы металлов.

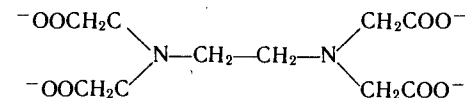
2.3.1. Определение понятий

Ионы металлов в растворах с анионами или нейтральными частицами образуют комплексы, например $FeCl_4$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. В этом случае катион металла выступает в роли комплексообразователя M , а ион Cl^- или молекула NH_3 — комплексообразующего реагента, называемого также лигандом или аддендом. Атом лиганда, непосредственно образующий связь с комплексообразователем, называют донорным атомом. Комплексы обладают характерным пространственным строением, например $AgCl_2^-$ — линейная молекула, а в $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ молекулы аммиака расположены по углам тетраэдра. Металл, центральный атом комплекса, координирует вокруг себя молекулы лигандов. Поэтому комплексы металлов часто называют также координационными соединениями. Лиганды, непосредственно связанные с центральным атомом комплекса, образуют его внутреннюю координационную сферу с определенным числом координационных мест.

При написании формул простых соединений ближайшую координационную сферу выделяют квадратными скобками, например $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Ионы, расположенные за пределами ближайшей координационной сферы, образуют внешнюю координационную сферу. В зависимости от заряда катиона металла и лигандов комплексы могут быть нейтральными или положительными, или отрицательно заряженными ионами.

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

Лиганды могут занимать разное число мест в координационной сфере и обозначаются как монодентатные, например Cl^- или NH_3 , бидентатные, например $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, тридентатные и т. д. Примером гексадентатного лиганда может быть анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



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

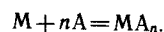
Стехиометрия комплексов типа MA_n , где M — центральный атом, комплексообразователь, содержащий в первой координационной сфере n лигандов A , является простейшей, и такие комплексы называют моноядерными комплексами с гомогенной координационной сферой. В реальных растворах стехиометрия реакций комплексообразования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

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

Наиболее интересной и важной особенностью комплексных соединений является то, что свойства как иона металла, так и лиганда в комплексе существенно изменяются по сравнению со свойствами свободных металла и лиганда. Иногда эти изменения разительны. Например, из раствора соли $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ раствором нитрата серебра осаждается только одна треть хлора. Или известно, что цианид калия является одним из сильнейших ядов, в то же время каждый химик знает, что красная кровяная соль, гексацианоферрат (III) калия (феррицианид калия) $K_3[Fe(CN)_6]$, вполне безопасна, хотя содержит в своем составе цианидный ион.

2.3.2. Равновесия в растворах комплексов

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

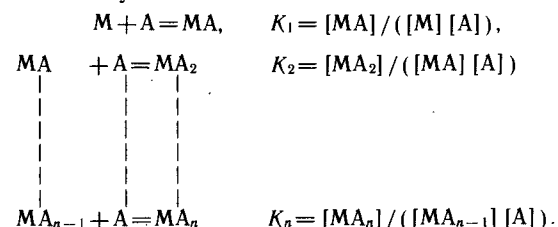


Концентрационная константа устойчивости комплекса определяется уравнением

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

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

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



Используя несложные преобразования, можно показать, что

$$\beta_1 = [MA] / ([M] [A]) = K_1,$$

$$\beta_2 = [MA_2] / ([M] [A]^2) = K_1 K_2,$$

$$\beta_n = [MA_n] / ([M] [A]^n) = K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i.$$

Или в логарифмической форме:

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

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

2.3.3. Устойчивость комплексов

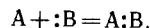
Устойчивость комплексных соединений, понимаемая как константа реакции образования комплекса в водном растворе (β_n), определяется изменением свободной энергии ΔG системы

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

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

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

Принцип ЖМКО относится к реакциям обобщенных кислот и оснований Льюиса. В данном случае под кислотами понимают акцептор электронной пары — протон, катион металла, заряженный или нейтральный комплекс металла, органическое соединение — любую частицу А, имеющую вакантную атомную или молекулярную орбиталь. Соответственно под основанием понимают донор электронной пары — ацидолиганд или сложное органическое соединение — любую частицу В, имеющую электронную пару на верхней занятой атомной или молекулярной орбитали. Взаимодействие кислот и оснований Льюиса рассматривают как процесс обобществления по крайней мере одной пары электронов:



Принцип ЖМКО основан на обобщении экспериментальных данных, прежде всего на делении металлов на классы А и Б и предпочтительности взаимодействия металлов разных классов с различными лигандами, а также на развитии идей о влиянии поляризации частиц на энергию их взаимодействия. Пирсон предложил разделить частицы на три группы: жесткие, мягкие и пограничные.

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

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

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

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

Мягкие основания: R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^- .
Промежуточные основания: $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 .

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

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

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

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

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

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

При этом в том или ином виде учитываются сольвата-

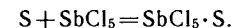
Таблица 2.1. Свойства жестких и мягких кислот и оснований

Свойство	Кислота (акцептор электронов)		Основание (донор электронов)	
	жесткая	мягкая	жесткое	мягкое
Полярность	Низкая	Высокая	Низкая	Высокая
Электроположительность	Высокая	Низкая	—	—
Электроотрицательность	—	—	Высокая	Низкая
Положительный заряд (или степень окисления)	Высокий	Низкий	—	—
Отрицательный заряд	—	—	Высокий	Низкий
Размер молекулы	Малый	Большой	Малый	Большой
Тип связи, обычно образуемый:	Ионный, электро-статический	Ковалентный	—	—
основанием	—	—	Ионный, электро-статический	Ковалентный
Внешние электроны кислоты	Мало- или трудно-возбуждаемые	Несколько, легко-возбуждаемые	—	—
Вакантные орбитали	—	—	Высокая энергия, недоступные	Низкая энергия, доступные

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

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

Гораздо чаще для характеристики льюисовских кислот и оснований используют качественные или количественные характеристики реакций или продуктов реакций кислот (или оснований) с выбранным в качестве стандартного основанием (или кислотой). Например, для характеристики электронодонорных свойств сольватирующих растворителей довольно широко используют численные значения энтальпии реакции растворителя S (основания Льюиса) с пентахлоридом сурьмы (кислотой Льюиса):



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

Качественные теории комплексообразования позволяют ориентироваться в большом экспериментальном материале по химии комплексообразования. Как и отмечалось выше, количественных теоретически обоснованных подходов, которые позволяли бы априори оценивать константы устойчивости комплексов металлов, пока не существует. Задача создания таких методов очень сложна и далека от своего решения. В то же время накоплен большой массив данных по константам равновесий реакций комплексообразования. Анализ этих

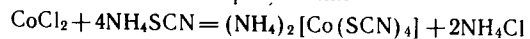
данных позволил найти корреляционные зависимости констант устойчивости от различных параметров, характеризующих свойства центрального атома, лиганда или среды. Используя такие зависимости, обычно линейные однопараметрические, можно оценивать значения неизвестных констант на основе уже имеющихся. Особенно часто обсуждаются зависимости констант устойчивости комплексов металлов от констант диссоциации или констант протонирования органических реагентов. В пределах одного класса реагентов, кислотно-основные свойства которых изменяются за счет введения электрооактивных заместителей в молекулу, наблюдается линейная зависимость между логарифмическими значениями констант устойчивости и константами Гаммета заместителей, характеризующими их электрооактивные свойства.

2.3.4. Примеры использования комплексов в аналитической химии

Широкое использование комплексов металлов в аналитической химии, как в качественном, так и в количественном анализе, определяется широкими интервалами изменения аналитически ценных свойств комплексов: устойчивости, растворимости, окраски. Особенно широко можно варьировать устойчивость комплексов. Многие свойства комплексных соединений в настоящее время с большим или меньшим успехом можно предсказать, а чаще объяснить с привлечением современных теорий строения комплексов.

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать концентрации комплекса и образующих его частиц. Константы устойчивости изменяются в очень широких пределах: от нуля (отсутствие комплексообразования) до 10^{40-50} . Различие в устойчивости комплексов используют в любых методах, но прежде всего на этом основаны реакции маскирования и комплексонометрический метод. Реакции маскирования («внутриотделенного») применяют, когда надо устранить мешающее влияние того или иного иона, чаще металла. В этом случае к раствору прибавляют специальный реагент, образующий с мешающим определению металлом комплекс более устойчивый по сравнению с комплексом определяемого металла с аналитическим реагентом. Такой прием называют маскированием, а соответствующий реагент — маскирующим. Реакции маскирования очень часто используют как в качественном, так и в количественном анализе.

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



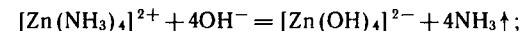
Комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ интенсивно синего цвета экстрагируется органическим растворителем, например пентиловым спиртом. Однако ионы Fe^{3+} мешают определению ионов кобальта, поскольку с роданид-ионами образуется $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ — соединение, придающее раствору кроваво-красное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



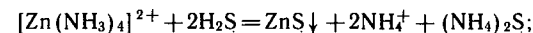
Таким образом, ионы железа(III) оказываются замаскированы и обнаружению ионов Co^{2+} реакцией с роданид-ионами не мешают. Чтобы ионы Fe^{3+} своей окраской не мешали проведению каких-либо определений, их связывают также в бесцветный комплекс с фосфат-ионами $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Иногда сталкиваются с обратной задачей — необходимостью разрушить комплекс (демаскировать металл). Разрушение комплексных соединений связано с удалением хотя бы одного из компонентов комплексного иона — лиганда или иона-комплексообразователя. Достигнуть этого можно несколькими путями:

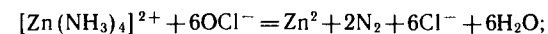
изменением pH среды



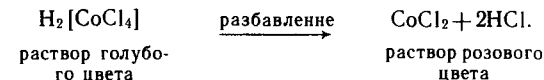
действием осадителя



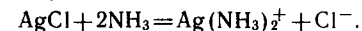
действием окислителя



разбавлением (изменением концентрации лиганда)

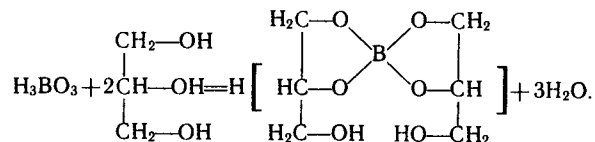


Комплексообразование применяют для перевода осадков в раствор. Например, хлорид серебра растворяется в аммиачном растворе с образованием диаммиаката серебра:

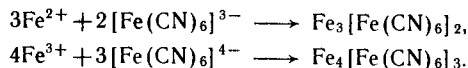


Образование комплексных соединений часто используют в косвенных титриметрических методах. Например, слабую борную кислоту H_3BO_3 ($pK_1 = 9,12$) с помощью реакции с

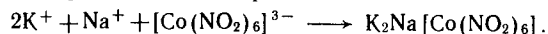
глицерином (или маннитом) переводят в новую комплексную кислоту ($pK=4,48$ для маннита), которую довольно просто определить титрованием с индикатором:



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



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



2.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Направление химической реакции определяется стремлением системы к достижению равновесия и термодинамически выражается изменением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) ΔG при переходе системы из начального состояния в конечное. Для окислительно-восстановительной системы одним из способов определения этой величины является установление соотношения между изменением изобарно-изотермического потенциала и электродвижущей силой (э. д. с.) гальванической ячейки. В гальванической ячейке (элементе), содержащей электролит и два электрода, замкнутые через внешнюю цепь, самопроизвольно протекает химическая реакция. Так, если в качестве электродов выбрать цинковую и платиновую пластины, помещенные в разбавленные растворы ZnSO_4 и H_2SO_4 соответственно (рис. 2.4), то в результате химического взаимодействия

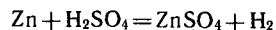
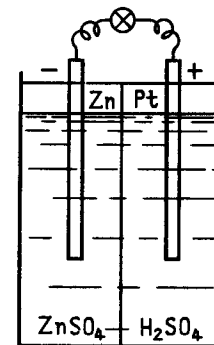
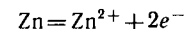


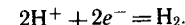
Рис. 2.4. Схематическое изображение гальванической ячейки



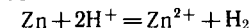
по внешней цепи протекает электрический ток. На поверхности цинкового электрода вследствие окисления



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



Таким образом, уравнение реакции, проходящей в ячейке,



следует рассматривать как суммарное, состоящее из двух реакций (полураций) в полужайках.

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

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

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

$$\Delta U = Q - A = Q - (A_0 + p\Delta V).$$

Работа A в этом случае складывается из электрической работы во внешней цепи A_0 и работы, совершенной газообразным водородом против внешнего давления с учетом изменения объема системы. Термодинамически такая система необратима, и если ток в цепи достаточно велик, то из-за наличия сопротивления в ячейке будет выделяться значительное количество теплоты. Однако если во внешнюю цепь ввести источник электрического тока таким образом, чтобы создать э. д. с. противоположного направления, чем э. д. с. гальванической ячейки (ток в ячейке становится близким к нулю), ячейка будет работать в условиях, близких к обратимым. В обратимых ячейках электродные реакции в прямом и обратном направлениях протекают с одинаковой эффективностью. Для обратимых систем изменение свободной энергии Гиббса связано с выполнением полезной работы (A_n), которая в рассматриваемой системе равна электрической работе A_0 , совершаемой ячейкой:

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

Электрическая работа в расчете на 1 моль реагентов

$$A_э = nFE,$$

где n — число электронов, отданных или принятых одним атомом или ионом; F — постоянная Фарадея (96 490 Кл/моль); E — э. д. с. ячейки.

Отсюда

$$\Delta G = -nFE. \quad (2.26)$$

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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i,$$

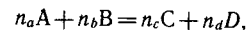
где S — энтропия системы; T — температура; V — объем системы; p — давление; n_i — число молей i -го компонента; μ_i — химический потенциал i -го компонента, который определяется как

$$\mu_i = (dG/\partial n_i)_{T,p,n_j}$$

При постоянных температуре и давлении dG равен:

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

Если в гальванической ячейке протекает химическая реакция



то

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

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

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

Если учесть, что химический потенциал связан с активностью уравнением

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

то после подстановки получаем

$$\Delta G = n_c \mu_C^0 + n_d \mu_D^0 - n_a \mu_A^0 - n_b \mu_B^0 + RT \ln [a_C^{n_c} a_D^{n_d} / (a_A^{n_a} a_B^{n_b})]$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [a_C^{n_c} a_D^{n_d} / (a_A^{n_a} a_B^{n_b})], \quad (2.27)$$

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

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

$$E = E^0 + [RT/(nF)] \ln [a_C^{n_c} a_D^{n_d} / (a_A^{n_a} a_B^{n_b})].$$

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

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

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

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

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

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

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

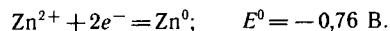
$$E^0 = E_{Zn}^0 - E_{Pt}^0.$$

Величину E_i^0 называют также стандартным потенциалом полуреакций, протекающих на катоде и аноде (в нашем случае на цинковом и платиновом электродах соответственно). Абсолютное значение E_i^0 измерить нельзя, так как в любой гальванической ячейке протекают две полуреакции и э. д. с. такой ячейки равна разности электродных потенциалов. Поэтому пользуются относительными величинами электродных потенциалов. Условно принимают равным нулю потенциал водородного электрода (платиновый электрод в растворе кислоты, насыщенной газообразным водородом) при 25°C , давления водорода $10,10 \cdot 10^4$ Па и при концентрации (активности) ионов водорода, равной 1 моль/л*.

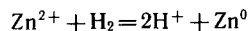
Согласно соглашению ИЮПАК (Стокгольм, 1953 г.), понятие электродный потенциал относят только к полуреакциям,

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

записанным в форме восстановления, и знак потенциала определяется знаком электрода, на котором эта полуреакция происходит, относительно стандартного водородного электрода. Так, в гальванической ячейке, изображенной на рис. 2.4, цинковый электрод служит отрицательным полюсом и его электродный потенциал имеет отрицательный знак:



Отрицательный знак электродного потенциала цинка означает, что реакция

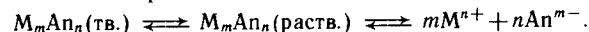


смещена влево.

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

2.5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

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



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

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

$$G^0(\text{тв.}) + RT \ln a(\text{тв.}) = mG_{\text{M}^{n+}}^0 + RT \ln a_{\text{M}^{n+}}^m + nG_{\text{An}^{m-}}^0 + RT \ln a_{\text{An}^{m-}}^n.$$

$$\text{Величина } a(\text{тв.}) = 1;$$

$$G^0(\text{тв.}) = mG_{\text{M}^{n+}}^0 + nG_{\text{An}^{m-}}^0 = RT (\ln a_{\text{M}^{n+}}^m + \ln a_{\text{An}^{m-}}^n),$$

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

где z — общее обозначение стехиометрических коэффициентов.

Взаимосвязь термодинамической константы равновесия процесса с G^0 выражается уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a.$$

Тогда для константы равновесия рассматриваемого процесса получим выражение:

$$K_a = a_{\text{M}^{n+}}^m a_{\text{An}^{m-}}^n = \text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}, \quad (2.28)$$

где $\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}$ — произведение растворимости, т. е. произведение активностей ионов малорастворимого вещества M_mAn_n в его насыщенном растворе.

Так как $a_{\text{M}^{n+}} = \gamma_{\text{M}^{n+}} [\text{M}^{n+}]$ и $a_{\text{An}^{m-}} = \gamma_{\text{An}^{m-}} [\text{An}^{m-}]$, то

$$\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n} = \gamma_{\text{M}^{n+}}^m [\text{M}^{n+}]^m \gamma_{\text{An}^{m-}}^n [\text{An}^{m-}]^n.$$

Для соединений с растворимостью S меньше $10^{-5} M$ можно принять $a_{\text{M}^{n+}} = [\text{M}^{n+}]$ и $a_{\text{An}^{m-}} = [\text{An}^{m-}]$ (так как $\gamma_{\text{M}^{n+}}$ и $\gamma_{\text{An}^{m-}}$ близки к единице), тогда

$$\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{An}^{m-}]^n. \quad (2.29)$$

В насыщенном растворе, находящемся над осадком, кроме ионов малорастворимого электролита существуют его недиссоциированные молекулы, в ряде случаев могут образовываться ионные комплексы различного состава и т. д. Поэтому для описания растворимости осадков в реальных условиях целесообразно использовать условное произведение растворимости $\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}^{\text{усл}}$, которое представляет собой произведение суммарных равновесных концентраций всех форм катиона и аниона осадка в его насыщенном растворе:

$$\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}^{\text{усл}} = C_{\text{M}^{n+}}^m C_{\text{An}^{m-}}^n. \quad (2.30)$$

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

Вводя величины $\alpha_{\text{M}^{n+}} = C_{\text{M}^{n+}} / [\text{M}^{n+}]$ и $\alpha_{\text{An}^{m-}} = C_{\text{An}^{m-}} / [\text{An}^{m-}]$ в уравнение (2.30), получим зависимость между PR и $\text{PR}^{\text{усл}}$:

$$\text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}^{\text{усл}} = \text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n} \alpha_{\text{M}^{n+}}^m \alpha_{\text{An}^{m-}}^n, \quad (2.31)$$

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

Если произведение концентраций ионов реагирующих веществ, находящихся в растворе, меньше произведения растворимости малорастворимого электролита — продукта их реакции ($[\text{M}^{n+}]^m [\text{An}^{m-}]^n < \text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}$), раствор ненасыщен, выпадения осадка не происходит. При $[\text{M}^{n+}]^m [\text{An}^{m-}]^n > \text{PR}_{\text{M}_m\text{An}_n}$ раствор пересыщен, происходит выпадение осадка.

Зная произведение растворимости малорастворимого электролита, можно рассчитать его растворимость в воде по сле-

дующей формуле:

$$S_{M_n A_n} = m + n \sqrt{\text{ПР}_{M_n A_n} / (m^n n^n)}. \quad (2.32)$$

В присутствии электролитов с одноименным по отношению к осадку ионам, например A_n , его растворимость уменьшается:

$$S_{M_n A_n} = n \sqrt{\text{ПР}_{M_n A_n} / (m^n n^n [A_n]^n)}. \quad (2.33)$$

В случае побочных реакций растворимость возрастает:

$$S_{M_n A_n} = m + n \sqrt{\text{ПР}_{M_n A_n}^{\text{св}} / (m^n n^n)} = \\ = m + n \sqrt{\text{ПР}_{M_n A_n} \alpha_{M_n}^{m+n} \alpha_{A_n}^{n-m} / (m^n n^n)}. \quad (2.34)$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Разделы 2.1, 2.2, 2.5

- Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
- Карпетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1981. 333 с.
- Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981, 632 с.
- Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973, 446 с.
- Ушакова Н. Н., Николаева Е. Р., Моросанова С. А.* Пособие по аналитической химии. М.: МГУ, 1984. 150 с.
- Янсон Э. Ю., Путьинь Я. К.* Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1980. 268 с.
- Бончев П. Р.* Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. 496 с.
- Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 483 с.
- Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
- Крешков А. П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.
- Титриметрические методы анализа неводных растворов/Под ред. В. Д. Безуглого. М.: Химия, 1986. 383 с.
- Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.

Раздел 2.3

- Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 483 с.
- Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 349 с.
- Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 376 с.
- Умланд Ф., Янсен А., Тюриг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практическое применение: Пер. с нем. М.: Мир, 1975. 531 с.

Раздел 2.4

- Даниэльс Ф., Олберги Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
- Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия: Пер. с англ./Под ред. К. В. Астахова. М.: Химия, 1976. 567 с.
- Карпетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1981. 333 с.
- Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
- Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
- Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. Кн. 1. 480 с.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 479 с.

ГЛАВА 3

ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

3.1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИКО-АКТИВНЫЕ ГРУППЫ

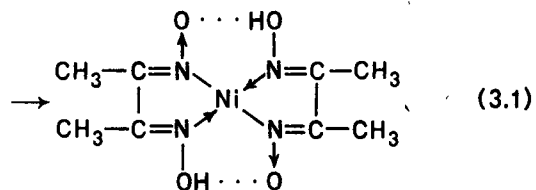
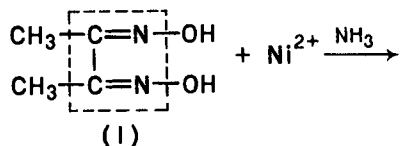
Химические методы анализа основаны на таких реакциях определяемых веществ — ионов, молекул — с химическими аналитическими реактивами, в результате которых образуются продукты реакций, обладающие теми или иными аналитическими признаками (см. также гл. 6).

В качестве аналитических реагентов наряду с неорганическими широко используют органические соединения. Органические аналитические реагенты (ОАР) можно классифицировать на основе разных классификационных признаков. В органической химии при классификации соединений по строению и химической реакционной способности считается удобным рассматривать молекулы соединений как состоящие из основной части и одной или нескольких групп, структурных фрагментов, характерных для данного класса органических соединений и определяющих его химические свойства. Например, спирты или карбоновые кислоты определяют как соединения, содержащие в своем составе гидроксильную —ОН или, соответственно, карбоксильную —СООН группы. Такие группы называют функциональными (ФГ) или реакционными центрами. Функциональность химических соединений характеризуется строением и числом ФГ в молекуле.

Из большого числа возможных ФГ для аналитической химии особенно большое значение имеют кислотные или про-

тонодонорные группы, например карбоксильная —COOH, сульфогруппа —SO₃H, основные или протоноакцепторные, например аминные —NH₂, —NH—, хромофорные, например азогруппа —N=N—, и комплексообразующие группы. В литературе по аналитической химии такие ФГ обозначают как функциональные аналитические группы (ФАГ). Довольно часто ФАГ обладают, например, свойствами как хромофорных, так и комплексообразующих групп или комплексообразующие группы одновременно обладают кислотными и основными свойствами.

Особенно большое значение в аналитической химии имеют комплексообразующие реагенты. Возможность взаимодействия с катионами металлов обусловлена присутствием в молекуле органического соединения гетероатомов (атомов-доноров электронных пар). Их роль чаще всего выполняют атомы двух первых периодов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева — N, O, P и S; реже As, Se и Te. Например, в молекуле диметилглиоксима (I) — реактиве на ионы Ni²⁺ — можно выделить группировку атомов —N=C—C=N— с двумя атомами азота — донорами неподеленных электронных пар, которые участвуют в реакции комплексообразования:



Группировка атомов —N=C—C=N— повторяется во всех α-диоксимах, именно ее присутствие делает эти реагенты очень избирательными для осаждения ионов никеля и палладия. Число таких ФАГ очень велико.

При наличии нескольких ФГ в молекуле ОАР их свойства оказываются взаимосвязанными. В этом случае условно за целевой группой, реакционная способность которой обсуждается в данном контексте, сохраняется название ФГ. Вторую группу рассматривают как группу, влияющую на свойства ФГ, и называют заместителем. В аналитической химии в этом случае иногда используют название аналитико-активной

группы (ААГ). Влияние заместителя может быть обусловлено воздействием на электронное строение ФГ или стереохимическими затруднениями, возникающими при введении объемистых заместителей в непосредственной близости к ФГ.

Классификация электроноактивных заместителей может быть основана на разных принципах; одна из классификаций основана на сопоставлении электронного строения матрицы органической молекулы ОАР и самого заместителя. При этом различают три типа заместителей. К первому типу заместителей относят фрагменты органических молекул, например винил CH₂=CH—, фенил C₆H₅—, в структуре которых, так же как и в структуре основной части молекулы, имеются двойные связи; в этом случае возможно образование системы сопряженных связей.

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

К третьему типу заместителей относят электроноакцепторные группы, например цианогруппу N≡C—, карбонильную группу >C=O, карбоксильную —COOH, нитрогруппу O₂N— и др.

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

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

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

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

Важнейшей характеристикой комплексообразующих ОАР является избирательность реакций. Количественно избирательность реакций оценивается отношением констант устойчивости комплексов соответствующих металлов. Устойчивость комплексов металлов с органическими реагентами, так же как и комплексов с неорганическими лигандами, определяется

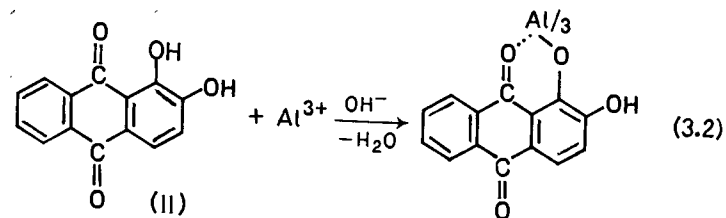
природой металлов и донорных атомов лигандов (см. разд. 2.3.3), и как качественные, так и полуколичественные методы оценки устойчивости комплексов с неорганическими лигандами применимы и для оценки образования и устойчивости комплексов металлов с ОАР. Что же касается корреляционных методов, то эти методы в целом используются в органической химии гораздо чаще по сравнению с неорганической. Первоначально корреляционные методы анализа были разработаны в рамках физической органической химии, они основаны на принципе линейных соотношений свободных энергий. Из упоминаемых в разд. 2.3.3 корреляционных зависимостей особенно часто используют зависимость константы устойчивости или связанное с выходом комплексного соединения аналитическое свойство системы — полноту осаждения, интенсивность окраски — от константы диссоциации или константы протонирования реагента. Характерной особенностью комплексов с органическими лигандами является зависимость их устойчивости от числа членов металлсодержащего цикла. Обычно наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы (правило Чугаева). Для оценки относительной устойчивости комплексов рекомендуется также гипотеза аналогий, которая утверждает, что имеется соответствие между областью рН образования комплексов с монодентатными лигандами и комплексами с органическими реагентами с теми же донорными атомами.

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

3.2. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

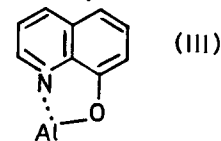
Реакции осаждения широко используют в качественном и количественном химическом анализе. Наиболее часто, по крайней мере в неорганическом анализе, используют реакции комплексообразования. Так, для обнаружения ионов Al^{3+} применяют ализарин (II), ФАГ которого — сочетание карбонильной и гидроксильной групп. Большое количество катионов способно с ализарином образовывать нерастворимые в воде комплексные соединения (так называемые ализариновые лаки), однако только ализариновый лак алюминия нераство-

рим в уксусной кислоте, что соответствует низкому значению рН образования гидроксида алюминия.

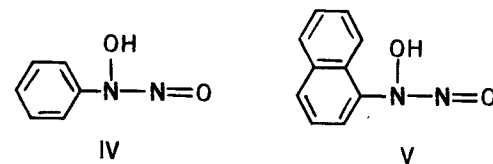


Для количественного определения алюминия используют осаждение его 8-гидроксихинолином НОкс (III). ФАГ в НОкс

является группировка атомов $=N-C=C-O-$. Растворимость оксихинолината алюминия $Al(Oкс)_3$ в воде достаточно мала, а для получения весовой формы осадок отфильтровывают и сушат при $110^\circ C$. Молекулярная масса $Al(Oкс)_3$ больше молекулярной массы оксида алюминия, поэтому гравиметрической фактор в этом случае благоприятнее



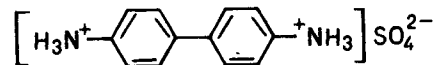
Растворимость органических хелатообразующих реагентов в воде определяется гидрофильными свойствами ФАГ и ААГ и гидрофобными свойствами органической части реагента. При хелатообразовании ФАГ блокируется, и это объясняет то, что растворимость комплекса, как правило, ниже растворимости реагента. Растворимости реагента и комплекса обратно пропорциональны молекулярной массе, и уменьшить растворимость комплекса можно, увеличив молекулярную массу реагента. Для определения алюминия наряду с 8-гидроксихинолином используют купферон (IV); алюминий с большей полнотой осаждается нафталиновым аналогом купферона неокупфероном (V). Сама органическая молекула в этом случае выступает в роли ААГ.



В качестве осадителей используют также высокомолекулярные катионные и анионные органические реагенты, кото-

рые образуют с определяемыми ионами плохо растворимые соли. По типу реакции солеобразования реагирует тетрафенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ с ионами калия. Реакцию эту используют для качественного и количественного определения ионов калия в его растворимых солях.

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

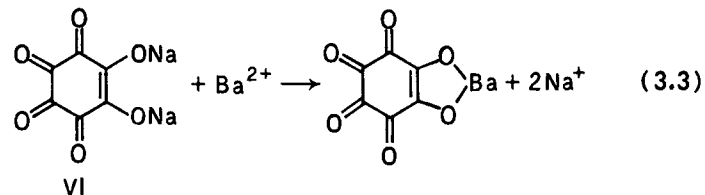


3.3. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКРАШЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Образование окрашенных комплексов металлов с органическими реагентами широко используют в качественном и количественном неорганическом и органическом анализе. Для определения металлов чаще всего используют комплексообразующие реагенты. Собственно хромофорные группы, поглощающие свет в видимой области электромагнитного излучения, представляют собой группы, содержащие атомы N, P, S, O и группы >C=N- , -N=N- и др. Влияние комп-

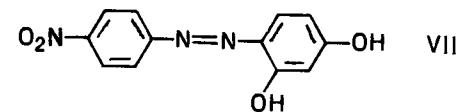
лексообразования сводится к изменению электронной структуры ФАГ и, следовательно, к изменению области поглощения света. Свойства окрашенного органического реагента можно изменить введением ААГ.

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



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

имеет красно-фиолетовую окраску.

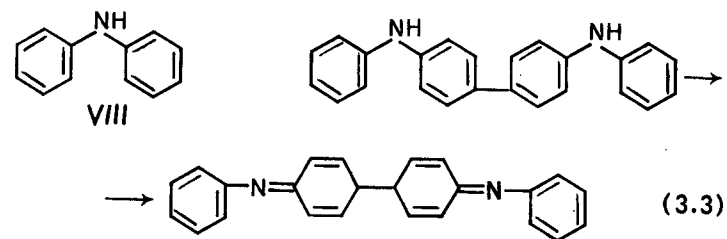


В результате адсорбции реагента гидроксидом магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осадок приобретает характерную синюю окраску.

3.4. ДРУГИЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ

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

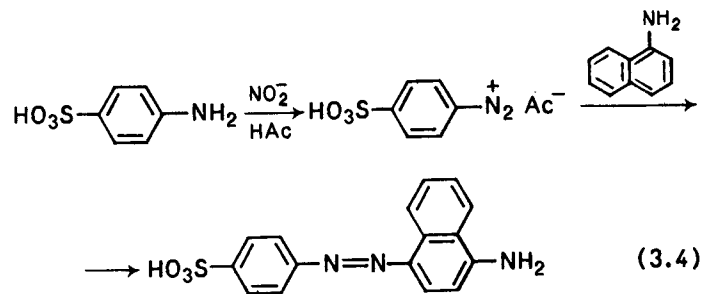
Например, малые количества NO_3^- -ионов можно обнаружить с помощью дифениламина (VIII):



Аналогичный эффект реакции (появление интенсивного синего окрашивания) вызовут и другие ионы-окислители, например CrO_4^- , MnO_4^- , NO_2^- и др.

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

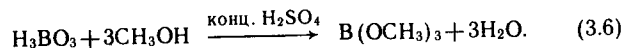
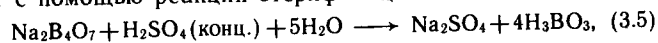
получают интенсивно окрашенные соединения:



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

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

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



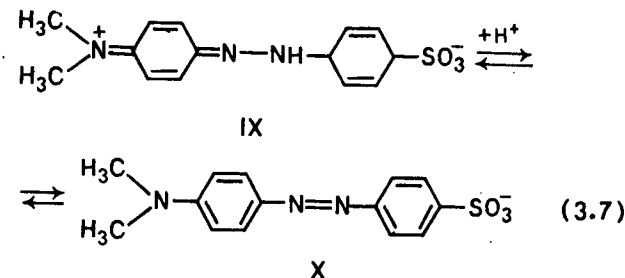
Образующийся борнометиловый эфир — легколетучее соединение, горящее характерным пламенем.

3.5. ИНДИКАТОРЫ

Большое значение в аналитической химии имеют органические реагенты, позволяющие контролировать конечную точку титрования, — реагенты-индикаторы. Особенность этого типа реагентов состоит в том, что свойства этих соединений должны совпадать со свойствами контролируемой системы, т. е. индикаторы в кислотно-основных методах должны быть кислотами или основаниями, в окислительно-восстановительных — окислителями и восстановителями и, наконец, в комплексонометрических методах — комплексообразующими лигандами. Кроме того, изменение состояния индикатора должно сопровождаться изменением какого-либо легко контролируемого свойства. Так как наиболее просто контролируемым свойством долгое время было и до сих пор остается изменение окраски, то исторически поиск таких соединений привел к

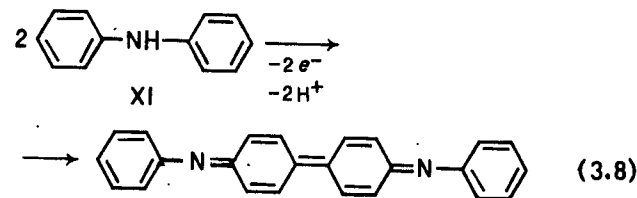
тому, что индикаторы представляют собой ОАР, содержащие помимо ФАГ, характерной для контролируемой системы, еще и хромофорную группу; иногда роль обеих групп выполняет одна и та же.

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



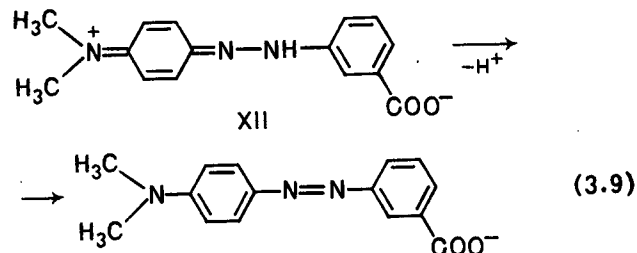
Область таутомерии и изменения окраски определяется pK_a индикатора. Всегда есть возможность подобрать индикатор для определения конечной точки титрования при любом значении pH .

Для окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторов используют органические соединения, обладающие свойством изменять окраску при определенном окислительно-восстановительном потенциале раствора: изменение окраски, так же как и в случае кислотно-основных индикаторов, объясняется образованием различно окрашенных таутомеров или тем, что при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала реагент окисляется или восстанавливается с образованием продукта реакции, окраска которого резко отличается от окраски исходного соединения. Например, бесцветный дифениламин (XI) при $E^0 = +0,76$ В окисляется в интенсивно окрашенный в фиолетовый цвет дифенилбензидин:



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

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



Выше с той или иной полнотой затронута только часть областей применения органических мономерных реагентов. Широкое применение сейчас уже находят и полимерные аналитические реагенты. В полимерных реагентах, так же как и в мономерных, можно выделить органическую матрицу и функционально-аналитические и аналитико-активные группы. Полимерные реагенты можно разделить на две большие группы: ионообменные и комплексообразующие. Ионообменные реагенты, которые чаще называют ионообменными смолами, в качестве ФГ содержат простейшие катионообменные, например SO_3^- , или анионообменные, например NH_3^+ -группы. Ионообменные смолы широко используют в промышленности и аналитической химии для разделения ионных частиц, получения чистых металлов и органических соединений, очистки воды. Комплексообразующие полимерные реагенты могут содержать сколь угодно сложные ФГ и часто называются хелатными сорбентами. Иногда выделяют в отдельную группу

хелатные сорбенты, в которых функциональные и структурообразующие группы представляют собой единое целое. Хелатные сорбенты довольно широко используют в аналитической химии для разделения и концентрирования металлов.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Хольцбехер З., Дивин Л., Крал М., Шука Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.
- Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. 407 с.
- Умланд Ф., Янсен А., Тюринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531.
- Коренман И. И. Органические реагенты в неорганическом анализе: Справочник. М.: Химия, 1980. 448 с.
- Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ/Под ред. А. П. Крешкова. М.: Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. 145 с.
- Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 263 с.
- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 177 с.
- Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов/Под ред. И. П. Харламова. М.: Наука, 1980. 187 с.
- Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1967. 359 с.
- Бек М., Надъял Б. И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.

ГЛАВА 4

ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Под химическим анализом в аналитической химии понимают комплекс последовательных операций, направленных на получение достоверной информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта. К основным стадиям анализа относят: 1) определение цели анализа; 2) отбор представительной пробы анализируемого материала; 3) оценку качественного состава пробы; 4) выбор метода анализа; 5) обработку пробы с целью ее перевода в удобную для определения форму; 6) измерение аналитического сигнала,

связанного с концентрацией определяемого компонента; 7) вычисление и обработку результатов определения. Задача настоящей главы — дать представление о методах отбора и подготовки пробы к анализу.

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

4.1. ОТБОР ПРОБЫ

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

Задача получения представительной пробы особенно сложна при анализе твердых веществ. Как правило, ее трудно решить без помощи специалистов по изучаемым веществам. Процесс отбора проб неоднородных материалов обычно состоит из трех стадий: 1) составления большой (генеральной) пробы; 2) уменьшения первичной пробы до размера, подходящего для анализа в лабораторных условиях; 3) приготовления лабораторной пробы. Лабораторную пробу делят затем на отдельные аналитические пробы, пригодные непосредственно для анализа, с учетом необходимого числа повторных определений. Необходимый размер пробы зависит от состава объекта, числа определяемых компонентов, степени неоднородности материала, размера частиц, а также решаемой аналитической задачи и предполагаемого метода определения. Следует учитывать и требования к точности анализа, так как вклад операции пробоотбора в общую погрешность анализа, связанный с погрешностью в различии состава пробы и целого, должен быть минимальным.

Способ отбора твердых проб сильно различается в зависимости от типа, формы и общего количества анализируемого материала, равномерности распределения в нем определяемых компонентов. Он может включать такие операции, как дробление (горные породы, минералы), размалывание (руды), измельчение (почвы), распиливание и высверливание (металлы, сплавы), просеивание, смешение, разделение на фракции и др. Однако независимо от способа пробоотбора важно,

чтобы при обработке не происходило возможных изменений в составе вещества. Перед проведением анализа пробу необходимо высушить (полностью или до некоторого постоянного уровня) или определить в ней содержание воды. В противном случае нельзя будет точно рассчитать в ней содержание компонентов.

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

Если анализ нельзя провести сразу же после отбора проб (например, в полевых условиях), то важным становится их правильное хранение. Хранить и транспортировать пробы необходимо с учетом определенных мер предосторожности, направленных на то, чтобы состав вещества не изменился.

4.2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

Ситуация, когда, отобрав пробу, можно непосредственно приступить к аналитическим измерениям, является крайне редкой. Определению предшествуют перевод пробы в удобную для анализа форму (агрегатное состояние), ряд предварительных химических операций (например, маскирование), выделение и концентрирование определяемых компонентов, их превращение в определяемую форму с более выраженными аналитическими свойствами, создание благоприятных условий для измерения аналитического свойства. Все эти операции объединяют одним термином — подготовка пробы.

4.2.1. Разложение пробы

При вскрытии пробы определяемые компоненты чаще всего стремятся перевести в раствор, поскольку определение всеми без исключения химическими и многими физическими методами ведется в растворах (как правило, водных). Для операций разложения и растворения, особенно труднорастворяемых и труднорастворимых веществ, не существует универсальных рецептов. Выбор метода и реагента определяется прежде

всего составом и свойствами анализируемого объекта. Следует учитывать также возможности потерь определяемых компонентов, например, из-за улетучивания в виде легколетучих соединений (гидриды, оксиды, галогениды), внесения загрязнений реагентами, необходимыми для разложения, и мешающего влияния вводимых посторонних веществ на последующих стадиях анализа.

Неорганические вещества редко удается перевести в раствор в обычных условиях, растворяя их в воде или в водных растворах подходящих реагентов. Поэтому основными методами разложения неорганических материалов (металлы, сплавы, минералы, руды, стекла, керамика) являются такие сильнодействующие методы, как кислотное разложение, сплавление или спекание. Кислотное разложение ведут, как правило, при высокой температуре, обрабатывая пробу минеральными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF , H_3PO_4) или их водными растворами. Часто используют смеси кислот без окислительного действия и кислот-окислителей или кислот, анионы которых способны выступать в качестве комплексообразующего лиганда.

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

Органические соединения обычно разлагают (минерализуют) при помощи окислительных методов: сухим озолоением, мокрым озолоением или сплавлением. При сухом озолоении анализируемое вещество нагревают на воздухе, в токе кислорода (например, в стеклянной или кварцевой трубке) или в закрытом сосуде (кислородная бомба). По мере сгорания пробы ряд интересующих элементов (углерод, водород, азот, кислород, галогены, сера) превращается в газообразные продукты. Продукты сжигания поглощают подходящим поглотителем или растворителем и затем анализируют тем или иным методом (часто простым взвешиванием), в том числе в автоматическом режиме, используя газоанализаторы.

В твердом остатке после его растворения определяют нелетучие компоненты.

Для мокрого окисления применяют горячие растворы сильных окислителей: концентрированной H_2SO_4 , смеси концентрированных H_2SO_4 или HClO_4 с HNO_3 . Как и при сухом озолоении на воздухе, в этом случае необходимо считаться с потерями определяемых элементов в форме летучих соединений. Разложение органических веществ сплавлением проводят в расплаве пероксида натрия. При этом большинство элементов количественно превращается в натриевые соли соответствующих оксоанионов (карбонат, сульфат, фосфат и т. п.).

Иногда для перевода определяемых элементов в удобную для анализа форму пробу подвергают восстановительному разложению, нагревая с сильным восстановителем — металлическим натрием или калием. Этот метод особенно удобен при анализе органических соединений, содержащих галогены.

4.2.2. Методы разделения и концентрирования

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

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

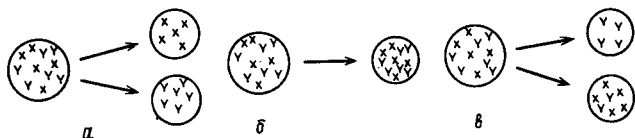


Рис. 4.1. Схема разделения (а) и концентрирования абсолютного (б) и относительного (а):

X — определяемый компонент; Y — мешающий компонент

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

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

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

Применяемые в аналитической химии методы разделения и концентрирования веществ весьма разнообразны и основываются на различных принципах и различных свойствах веществ (размер частиц, летучесть, растворимость, скорость движения в электрическом поле, адсорбционные и ионообменные свойства, комплексообразующая способность). Однако общим для большинства методов является избирательное распределение компонентов анализируемой смеси между двумя фазами или избирательный перенос вещества из одной фазы в другую.

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

$$\mu_X(1) = \mu_X(2). \quad (4.1)$$

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

$$\mu_X^0(1) + RT \ln a_X(1) = \mu_X^0(2) + RT \ln a_X(2), \quad (4.2)$$

где $a_X(1)$ и $a_X(2)$ — активности X в фазах 1 и 2; $\mu_X^0(1)$ и $\mu_X^0(2)$ — стандартные химические потенциалы X в фазах 1 и 2.

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

$$\mu_X^0(1) + RT \ln a_X(1) = \mu_X^0(2) + RT \ln f_X(2), \quad (4.3)$$

где $f_X(2)$ — парциальная фугитивность (летучесть) данного компонента в газовой фазе.

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

$$\mu_X(1) > \mu_X(2), \quad (4.4)$$

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

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

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

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

$$K'_D = C_X(2)/C_X(1), \quad (4.6)$$

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

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

1. Степень извлечения данного компонента X — отношение выделенного компонента к его содержанию в пробе:

$$R = Q_X/Q_X^0.$$

2. Коэффициент разделения определяемого компонента X

и мешающего компонента Y:

$$S = \frac{Q_Y/Q_X}{Q_Y^0/Q_X^0}$$

3. Коэффициент концентрирования — отношение абсолютных количеств микрокомпонента X и макрокомпонента Y в концентрате и в исходной пробе:

$$K = \frac{Q_X/Q_Y}{Q_X^0/Q_Y^0}$$

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

Наиболее общая классификация методов разделения и концентрирования основана на физической природе фаз, между которыми распределяются компоненты системы (табл. 4.1). Различают разделение в двухфазных системах

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

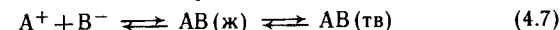
Фаза 1	Фаза 2	Метод
Газ	Жидкость	Дистилляция (перегонка), отгонка, газожидкостная хроматография
	Твердое тело	Сублимация (возгонка), газоадсорбционная хроматография
Жидкость	Жидкость	Жидкостная экстракция, экстракционная хроматография, бумажная хроматография, гель-проникающая хроматография
	Твердое тело	Осаждение, электроосаждение, цементация, ионный обмен, сорбция, жидкостно-адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография, кристаллизация

(например, две жидкие несмешивающиеся фазы при жидкостной экстракции или газовая и твердая фаза в газоадсорбционной хроматографии) и разделение однофазных систем с образованием в ходе разделения второй фазы (жидкой при конденсации газообразной смеси и, наоборот, газообразной при испарении жидкой смеси). В некоторых случаях разделение может осуществляться непосредственно в однофазной (гомогенной) системе (например, электрофорез).

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

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

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



и описать количественно величиной

$$PR = a_A a_B = [A][B] \gamma_A \gamma_B \quad (4.8)$$

называемой произведением растворимости.

Сущность метода осаждения состоит, таким образом, в том, что для эффективного разделения (или концентрирования) используют различия в растворимости соединений определяемого и мешающего элементов (преимущественно в водной среде). Возможности и оптимальные условия разделения определяются главным образом величинами произведения растворимости соответствующих соединений (подробнее см. гл. 2, 11).

Для количественного разделения металлов используют различные осадители. К наиболее применяемым относят гидроксид- и сульфид-ионы. Среди других неорганических осадителей находят применение хлорид-ионы, отличающиеся специфическим действием по отношению к ионам серебра,

и сульфат-ионы, используемые для осаждения бария, стронция и свинца. Селективность других анионов в качестве осадителей невелика. Наряду с неорганическими применяют и органические осадители, которые, как и органические реагенты в целом, обладают высокой селективностью (например, диметилглиоксим, образующий малорастворимые соединения лишь с несколькими ионами металлов).

Реакции осаждения с использованием групповых реагентов лежат в основе систематического качественного анализа (см. гл. 6—10). Так, катионы обычно разделяют на несколько групп при помощи ионов хлора, сульфида и карбоната, а схема систематического хода анализа анионов основывается на их осаждении под действием различных катионов (в основном это Ba^{2+} и Ag^+).

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

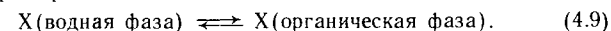
Действие коллектора может быть связано с соосаждением за счет адсорбции или образования смешанных кристаллов, а также с простым механическим захватом осадка микрокомпонента (окклюзия) (подробнее см. гл. 2.11).

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

Экстракция — метод разделения, основанный на избирательном извлечении одного или нескольких компонентов анализируемой смеси при помощи органических растворителей (экстрагентов). Как правило, под экстракцией понимают

процесс равновесного распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, хотя в общем случае одна из фаз может быть твердой (экстракция из твердых веществ) или газообразной. Поэтому более точным названием метода является «жидкостно-жидкостная», или просто «жидкостная экстракция». Обычно в аналитической химии применяют экстракцию веществ из водного раствора при помощи органического растворителя. Возможны и другие экстракционные системы, в частности на основе расплавов солей или металлов, но по распространенности они уступают комбинации вода — органический растворитель.

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



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

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

при данной температуре есть величина постоянная, зависящая только от природы вещества и обоих растворителей. Эту величину называют константой распределения. Приблизительно ее можно оценить по отношению растворимости вещества в каждом растворителе.

Уравнение (4.10) применимо, если экстрагируемое вещество существует в обеих фазах в одной и той же форме. Однако вещества могут находиться в растворе в нескольких различных формах, иметь склонность к ассоциации и диссоциации, сольватации и гидролизу, окислению и восстановлению и другим процессам, что осложняет экстракционное равновесие. Поэтому для того чтобы выразить, какая часть определяемого вещества, независимо от числа его форм, перешла в результате экстракции в органическую фазу, используют другую величину — коэффициент распределения K_D . Коэффициент распределения определяется в экстракции как отношение суммарных аналитических концентраций вещества в двух фазах:

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

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

Таким образом, в основе разделения и концентрирования экстракционным методом лежат различия в коэффициентах распределения определяемого и мешающих компонентов. Селективность разделения можно улучшить путем выбора условий экстракции, варьируя pH и состав водной фазы,

природу органического растворителя, время контактирования фаз, а также за счет введения маскирующих реагентов или изменения скорости экстракции.

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

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

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

1. Экстракция нейтральных молекул. Этот тип экстракционного процесса относится к распределению простых молекул, например I_2 , Br_2 , SO_2 , OsO_4 , $GeCl_4$, углеводов, насыщенных карбоновых кислот. Он находит применение при экстракции низкополярных органических соединений; в неорганическом анализе его используют главным образом для экстракции галогенов и галогенидов поливалентных металлов.

2. Экстракция хелатных комплексов металлов является в настоящее время наиболее эффективным способом разделения и концентрирования микроколичеств металлов. Ионы металлов связываются хелатообразующими органическими

реагентами в нейтральные комплексы, обладающие высокой устойчивостью, большим размером и гидрофобными свойствами. Как следствие, хелаты хорошо растворимы в неполярных растворителях (хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол) и плохо растворимы в воде. Типичными представителями реагентов этого типа являются 8-гидроксихинолин, дитизон, диэтилдитиокарбаминовая кислота, купферон, β -дикетоны, оксимы. В общем случае экстракция хелатов тем выше, чем выше их устойчивость и концентрация реагента и чем ниже концентрация ионов водорода. Поэтому эти факторы приобретают первостепенное значение при выборе реагента и оптимальных условий экстракции. Отличительным достоинством экстракции металлов в форме хелатов является высокая избирательность, достигаемая за счет разнообразия применяемых хелатообразующих реагентов и широких возможностей по изменению их структуры.

Рассматриваемый тип экстракционного процесса отличается также тем, что многие комплексы имеют интенсивную окраску и экстракты можно использовать непосредственно для спектрофотометрического определения соответствующего металла. Аналогичным образом благодаря другим выраженным аналитическим свойствам хелатов их экстракция сочетается с различными инструментальными аналитическими методами (атомно-абсорбционная спектрометрия, полярография и др.).

3. Экстракция координационно несольватированных соединений (ионных ассоциатов). Крупные низкозаряженные катионы и анионы типа $(C_6H_5)_4As^+$, $(C_6H_5)_4P^+$, ClO_4^- , ReO_4^- могут количественно экстрагироваться в присутствии больших по размеру противоионов с низким зарядом. При этом в органическую фазу переходят несольватированные соли (в другой терминологии — ионные пары), например $\{(C_4H_9)_4N^+\} \cdot [MnO_4^-]$. Малые по размеру ионы можно предварительно перевести в комплексные ионы, чаще всего в галогенидные комплексы ($FeCl_4^-$, $AuBr_4^-$, $SbCl_6^-$) и затем экстрагировать в виде ионных ассоциатов с катионными органическими красителями (ксиленоловый оранжевый, кристаллический фиолетовый и др.). Экстракцию ведут из кислой среды, в которой красители существуют в протонированной (катионной) форме. Эффективными экстрагентами металлгалогенидных анионов, оксоанионов металлов, а также простых анионов являются высокомолекулярные амины, которые при экстракции из кислых растворов образуют в органической фазе соответствующие аммонийные соли.

4. Экстракция комплексных металлоокислот. Типичным примером экстракции этого типа является извлечение хлорида железа(III) из растворов хлороводородной кислоты в виде

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

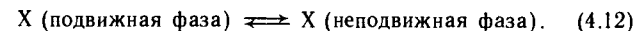
5. Экстракция координационно сольватированных соединений. Соли ряда высокозарядных металлов (U^{VI} , Th^{IV} , Ce^{IV} , La^{III} , Sc^{III}) селективно экстрагируются в виде нейтральных комплексов типа $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{TБФ})_2$. В этом случае молекулы экстрагента наряду с неорганическими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

Экстракционный метод является одним из наиболее широко распространенных методов разделения и концентрирования в аналитической химии, в особенности в практике неорганического анализа. Метод универсален, так как пригоден для выделения почти всех элементов в широком диапазоне концентраций и, что особенно важно, для отделения и концентрирования микроколичеств. Экстракционный процесс достаточно экспрессен, отличается исключительно простой техникой исполнения, легко поддается автоматизации. По эффективности разделения сложных многокомпонентных смесей экстракция во многих случаях превосходит другие методы. Как метод концентрирования она одинаково применима для группового и избирательного концентрирования элементов.

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

Хроматография — метод разделения смесей, основанный на избирательном распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых (подвижная) движется относительно другой (неподвижной). Основное достоинство хроматографических методов заключается в разнообразии механизмов разделения. Это может быть адсорбция, распределение между двумя жидкими или жидкой и газовой фазами, ионный обмен, гель-фильтрация, комплексообразование, образование малорастворимых соединений и др. Соответственно различают адсорбционную (газовая и жидкостная), распределительную (газожидкостная хроматография, экстракционная хроматография, распределительная хроматография на бумаге), ионообменную, гель-проникающую (эксклюзионная), комплексообразовательную (адсорбционная, лигандообменная, хроматография на хелатных сорбентах), осадочную хроматографию. Возможны и другие методы. Дополняя друг друга, хроматографические методы позволяют решать широкий круг аналитических задач. Этим объясняется ведущее место хроматографии среди методов разделения, имеющих в арсенале современной аналитической химии.

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



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

Особенностью хроматографии как метода разделения, основанного на распределении веществ между двумя фазами, является то, что за время хроматографического процесса элементарные акты распределения (перехода из подвижной фазы в неподвижную и наоборот) повторяются многократно (в отличие, например, от жидкостной экстракции). Это позволяет использовать для разделения даже очень малую

разницу в хроматографических свойствах компонентов и добиваться высокой селективности.

Количественно распределение веществ в равновесных условиях описывается коэффициентом распределения, который равняется отношению концентраций вещества в неподвижной и подвижной фазах:

$$K_D = C_X(\text{неподв}) / C_X(\text{подв}). \quad (4.13)$$

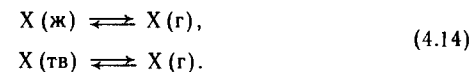
Компоненты с высокими коэффициентами распределения имеют низкую скорость миграции и хроматографируются медленнее компонентов с низкими значениями K_D . Таким образом, K_D характеризует хроматографическую подвижность данного компонента и является универсальной характеристикой веществ во всех хроматографических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

Хроматографию отличает разнообразие технических приемов. Так, в колоночной хроматографии неподвижной фазой (мелкоизмельченное твердое вещество с развитой поверхностью — адсорбент или жидкость, нанесенная на поверхность твердого вещества и не смешивающаяся с подвижной фазой) заполняют узкие стеклянные или металлические трубки — колонки. Роль колонки может выполнять стеклянный капилляр, внутренние стенки которого обработаны специальным образом или покрыты тонким слоем жидкости (капиллярная хроматография). В плоскостной хроматографии неподвижной фазой может служить тот же адсорбент, нанесенный в виде тонкого слоя на стеклянную или металлическую пластинку (тонкослойная хроматография), или жидкость, удерживаемая в порах бумаги (бумажная хроматография). Подвижная фаза подается через слой неподвижной фазы под давлением, под действием силы тяжести или капиллярных сил.

Как метод концентрирования хроматографию применяют сравнительно редко. Исключение составляет ионообменная хроматография, которая весьма удобна для выделения и абсолютного концентрирования определяемых ионов путем перевода из большого объема раствора в малый, а также хроматография на хелатных (комплексобразующих) сорбентах, отличающаяся высокой эффективностью и избирательностью извлечения ионов металлов. Такими способами концентрируют, например, микроколичества металлов при их определении в природных или сточных водах. Для аналогичных целей в органическом анализе широко применяют сорбцию на гидрофобных сорбентах. Ионный обмен, осуществляемый в статических условиях (без направленного движения жидкой и твердой фаз относительно друг друга), часто превосходит ионообменную хроматографию в качестве метода концентрирования.

Более подробно хроматографические методы, а также теоретические основы хроматографии будут рассмотрены во втором томе.

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



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

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

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

При отгонке определяемый компонент выделяют из жидкой или твердой пробы в виде газа. Таким способом можно легко отделить ион аммония от других катионов в растворе (после превращения его в аммиак под действием щелочи). На этом основано качественное определение NH_4^+ (см. гл. 6). Аналогичным образом по выделению CO_2 при обработке пробы нелетучей кислотой проводят качественный и количественный анализ карбонатов. К методам отгонки относят

также процессы дегидратации и термического разложения. Посредством дегидратации различных твердых образцов при температуре выше 100 °С определяют в них содержание воды. Термическое разложение наряду с сухим и мокрым озонением применяют при анализе органических и биологических объектов для перевода определяемых элементов в удобную для анализа форму.

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

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

Широкое распространение дистилляционных методов обусловлено их экспрессностью, высокой степенью абсолютного концентрирования, простотой. Например, путем простой отгонки растворителя или его части можно повысить концентрацию определяемого вещества. При концентрировании выпариванием необходимо только, чтобы концентрируемое вещество было нелетучим в условиях отгонки. Такой вариант концентрирования удобно сочетать, к примеру, с экстракционным концентрированием.

Электрохимические методы разделения и концентрирования основаны на избирательном распределении компонентов в двухфазной или однофазной системе в результате различия в электрохимических или электрокинетических свойствах. К этим методам относят электроосаждение, внутрен-

ний электролиз (цементацию), электрофорез, ионофорез, электродиализ, электрофльтрацию и др.

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

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

Электрофорез применяют для разделения заряженных частиц. В основе метода лежат различия в скорости перемещения разделяемых компонентов в электрическом поле. Различают электрофорез в растворе и на носителях (например, на бумаге). Ионофорез как разновидность электрофореза предназначен для разделения неорганических ионов малого размера.

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

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

Метод кристаллизации относят к методам разделения и концентрирования, основанным на изменении агрегатного состояния разделяемых веществ. Его подразделяют на кристаллизацию из расплава и из раствора. В последнем случае растворенные вещества кристаллизуют либо охлаждением раствора (кристаллизация вымораживанием), либо нагреванием (кристаллизация испарением). Многократную кристаллизацию из расплава с постоянным перемещением

узкой зоны плавления вдоль твердого образца называют зонной плавкой. Микрокомпоненты за счет различной растворимости в жидкой и твердой фазах концентрируются при этом в расплавленной зоне и постепенно переносятся в конец пробы. Зонную плавку применяют для очистки веществ, для разделения двухкомпонентных смесей или для обогащения.

Диффузия — метод разделения различных газов при их протекании через пористые материалы (мембраны) под действием градиента концентрации. Особый вариант диффузии представляет термодиффузия, при которой разделение происходит под влиянием температурного градиента.

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

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
- Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977. 560 с.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. 496 с.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1, 2. 918 с.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979. 624 с.
- Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. М.: Химия, 1981. 280 с.
- Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
- Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 267 с.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 496 с.

ГЛАВА 5

ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ И ИХ ОЦЕНКА

Наряду с аналитическими характеристиками, такими как селективность (разрешающая способность), предел обнаружения, интервал определяемых содержаний, продолжительность и трудоемкость определений, методы анализа оценивают метрологическими параметрами. К ним относят правильность, воспроизводимость (точность) и сходимость результатов анализа. Изучение метрологических параметров методов анализа является самостоятельной задачей важнейшего раздела аналитической химии, выделяемого под названием хемометрики. Совместное рассмотрение аналитических и метрологических характеристик позволяет оценить информативность метода и сравнить методы анализа, выбрать наиболее адекватный метод. Математическая обработка результатов анализа, проводимая с целью расчета и оценки метрологических параметров, основана на применении математической статистики и, в частности, дисперсионного, факторного и регрессионного анализа.

5.1. ВИДЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ

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

$$d_i = (X_i - \mu) \cdot 100/\mu.$$

В соответствии с математической статистикой единичный результат может отличаться от истинного в принципе на любую величину, поэтому для уменьшения неопределенности всегда выполняют серию из n параллельных определений, а результат выражают в виде среднего арифметического значения \bar{X} , которое является математическим ожиданием μ

для выборки из n вариант:

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + \dots + X_n) / n. \quad (5.1)$$

При этом \bar{X} в \sqrt{n} раз более точен по сравнению с X_i . Так как истинное значение μ определяемого содержания обычно неизвестно, то результат анализа (\bar{X}) сравнивают с действительным значением a этой величины. За действительное значение измеряемой величины обычно принимают рассчитанное содержание определяемого компонента (в случае анализа химически чистого вещества), его содержание в стандартном образце или результат определения, полученный при помощи стандартного метода анализа.

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

Результаты химического анализа, наряду с результатами любых других измерений, могут рассматриваться как случайные. Случайными могут считаться и присущие этим результатам погрешности. Свойства случайных величин описываются законами математической статистики, в соответствии с которыми выборка вариант, состоящая из результатов анализа или их погрешностей, характеризуется определенной вероятностью P и объемом n , или кратностью анализа. Выборка — дискретная, конечнозначная и ограниченная вели-

чина с неравномерным распределением составляющих ее вариант. Дискретность обуславливается точностью результата, конечнозначность — ограниченным значением n и интервалом определяемых концентраций (например, от 0 до 100%). Для малых выборок неравномерность распределения вариант неочевидна, однако при $n \geq 20-30$ можно заметить, что большая их доля группируется около среднего арифметического, а значительные отклонения от него редки. Причем чем больше отклонение, тем реже оно встречается, т. е. тем меньше его вероятность. То же самое можно отнести и к интервалу возможных значений случайных величин.

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

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

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

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

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

4. С целью сравнения результатов различных методов анализа.

Практическим результатом метрологических исследова-

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

5.2. ОЦЕНКА СЛУЧАЙНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ

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

1. Среднее отклонение — среднее арифметическое отдельных отклонений:

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

Пример 1. При определении содержания Na_2CO_3 в растворе соды (100 мл) путем прямого титрования его аликвотных частей раствором HCl были получены следующие результаты (в г): 0,2031; 0,2033; 0,2015; 0,2048; 0,2020.

Найти отклонения полученных результатов от среднего арифметического и среднее отклонение.

Решение. Найдем среднее арифметическое результатов:

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

Среднее арифметическое значение округлено до четырех значащих цифр.

Единичные отклонения $|d_i|$:

$$\begin{aligned} d_1 &= 0,2031 - 0,2029 = 0,0002; \\ d_2 &= 0,2033 - 0,2029 = 0,0004; \\ d_3 &= 0,2015 - 0,2029 = 0,0014; \\ d_4 &= 0,2048 - 0,2029 = 0,0019; \\ d_5 &= 0,2020 - 0,2029 = 0,0009. \end{aligned}$$

Среднее отклонение

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

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

Пример 2. Найти медиану для выборки результатов, приведенных в первом примере.

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

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

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

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

$$S = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)}, \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\sum (X_i - \mu)^2 / n}. \quad (5.4)$$

В выражении (5.4) число степеней свободы равно числу вариантов, так как известно истинное значение среднего, что возможно при анализе стандартных образцов или химически чистых веществ. Величину под корнем называют дисперсией V . Стандартное отклонение выражают в абсолютных значениях величин измеренных вариантов выборки, она носит приближенный характер. При $n \rightarrow \infty$ величина $S \rightarrow \sigma$. Величина σ представляет собой истинное значение стандартного отклонения генеральной совокупности (генеральное стандартное отклонение), а значит, и истинную характеристику воспроизводимости метода анализа. На практике S может быть заменена на σ при $n \geq 20$.

Пример 3. Рассчитать дисперсию и стандартное отклонение для выборки результатов, приведенных в примере 1.

Решение. Так как значение μ неизвестно, то расчет производят по формуле (5.3). Сначала рассчитывают дисперсию $V (V = S^2)$:

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

Стандартное отклонение S равно \sqrt{V} ; $S = 164,5 \cdot 10^{-8} = 0,0013$ г. Приближенное значение стандартного отклонения можно получить проще, исходя из диапазона выборки ω :

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

Стандартное отклонение зависит в ряде случаев от опре-

деляемой концентрации, поэтому более правильно характеризовать воспроизводимость метода анализа для определенного интервала содержания определяемого компонента, обрабатывая результаты нескольких выборок для проб с различным содержанием определяемого компонента. Однако совместная статистическая обработка выборок может быть корректна только в том случае, если различия между ними носят случайный характер и они являются приближенной оценкой одной генеральной совокупности. Такие выборки называют равноточными, а полученное в результате совместной обработки стандартное отклонение называют средневзвешенным стандартным отклонением. Проверку равноточности выборок можно провести их попарным сравнением при помощи критерия Фишера (F -критерий) и t -критерия при заданном уровне значимости*. Пример такого сравнения будет рассмотрен ниже. Если имеется m проб и для каждой выполнено по n_A параллельных определений, то для расчета средневзвешенной стандартной погрешности применяют следующую формулу:

$$S = \sqrt{\sum (X_{1,i} - \bar{X}_1)^2 + \sum (X_{2,i} - \bar{X}_2)^2 + \dots + \sum (X_{m,i} - \bar{X}_m)^2} / (n - m), \quad (5.5)$$

где X_i — результат для m пробы; \bar{X} — средний результат для m проб; n — число всех определений ($n = mn_A$); $n - m$ — число степеней свободы.

Стандартное отклонение может быть выражено в виде относительной величины S_r , которую называют коэффициентом вариации. Так, для выборки примера 1 $S_r = S/\bar{X} = 0,0013/0,2029 = 0,006$. Относительное стандартное отклонение выражают в виде величины с одной значащей цифрой. Абсолютное или относительное стандартное отклонение может меняться при переходе от одного интервала определяемых концентраций к другому. Однако закономерностей, общих для всех методов анализа, при этом не установлено. В ряде случаев между абсолютной стандартной погрешностью и концентрацией C установлена приближенная зависимость

$$\lg S = a \lg C + b,$$

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

Химические методы анализа характеризуются постоянным и небольшим значением абсолютной стандартной погрешности в широком интервале определяемых содержаний, а атомно-эмиссионный спектральный анализ, например, харак-

* Совместное одновременное сравнение равноточности нескольких выборок проводят также по критерию Бартлета (χ^2 -критерий), если n каждой выборки ≥ 6 , или по критерию Кохрана (G -критерий), если объемы выборок равны [1].

теризуется стабильной относительной стандартной погрешностью. Вблизи предела обнаружения для всех методов анализа происходит резкий рост относительной стандартной погрешности.

5.3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

При $n \rightarrow \infty$ распределение результатов определений и их случайных погрешностей соответствует в большинстве случаев нормированному стандартному распределению Гаусса — Лапласа, которое описывает как вероятность (долю) P самого результата X , так и вероятность (долю) P той или иной величины его погрешности σ в общем числе результатов или погрешностей (рис. 5.1). Площадь, получаемая при интегрировании кривой в пределах $-\infty \leq X \leq +\infty$, а следовательно, двусторонняя доверительная вероятность (P) всех результатов равна единице. При построении кривой распределения результатов по оси абсцисс по обе стороны от среднего результата \bar{X} откладывают величины $\bar{X} \pm u\sigma$, а при построении кривой распределения погрешностей по обе стороны от нулевой погрешности откладывают величины $u\sigma$. По оси ординат откладывают вероятность α результата X или его погрешности σ_X . Здесь u — коэффициент интегрирования, выраженный числом единиц σ ($u = |X - \mu|/\sigma$), P — двусторонняя доверительная вероятность и α — односторонняя доверительная вероятность, причем $P = 2\alpha$.

Если проводить интегрирование в пределах от $-u\sigma$ до $+u\sigma$, то внутри интервала интегрирования находится 100% процентов результатов от бесконечного числа результатов измерений. Двусторонняя доверительная вероятность P представляет собой, таким образом, долю результатов (или погрешностей) от их общего числа, для которых стандартная погрешность не превышает $\pm u\sigma$. Для результатов (или их

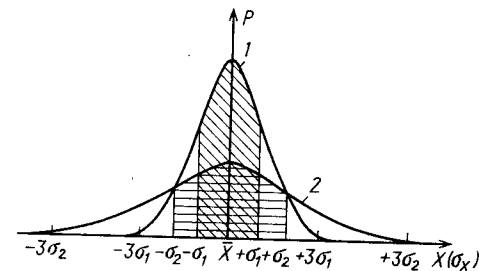


Рис. 5.1. Кривые нормального распределения δ_1 (1) и δ_2 (2) ($\delta_2 = 2\delta_1$). Заштрихованные площади соответствуют 68,26% результатов погрешностей при $u = 1$

погрешностей), которые не попадают в рассматриваемый интервал, вводят понятие доли риска, или уровня значимости, $\beta = 1 - P$. Чем больше принятая доля риска β для единичного результата анализа или интервала результатов, тем меньше максимальная погрешность $u\sigma$ и, соответственно, коэффициент интегрирования u , характеризующие погрешность результата, и тем больше возможность завязать точность результата.

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

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

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

Таблица 5.1. Значение вероятностей α стандартного нормированного распределения

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

$\pm u\sigma$, соответствующий принятому P , называют доверительным интервалом:

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

Величина σ должна быть при этом точно известна, как, например, при выполнении определений стандартным методом анализа. Аналогичные рассуждения относятся и к среднему арифметическому, доверительный интервал которого равен $\pm u\sigma/\sqrt{n_A}$, где n_A — число параллельных определений

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

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

Пример 4. Оценкой точности работы студентов в практикуме по аналитической химии является относительная погрешность сдаваемого ими результата. Определить, можно ли считать сдаваемый результат промахом при использовании трехсигмового критерия, если содержание Na_2CO_3 , записанное в журнале преподавателя, составляет 0,2030 г, а результат, сдаваемый студентом, отличается от него на $+2,0\%$ (отн.), обычно — это предельно допустимая

ошибка в практикуме. Так как определение выполняют стандартным методом анализа, принимаем $\mu=0,2030$; $S=0,0013$ (см. пример 3) и распределение погрешностей соответствует нормированному стандартному распределению.

Решение. Предельная абсолютная погрешность сдаваемого студентом результата равна $0,2030 \cdot 0,02 = 0,0041$ г. Тогда предельно приемлемый результат равен $0,2030 + 0,0041 = 0,2071$ г. Нижний предел α_1 возможных значений результата анализа не ограничен, так как в их число попадают все значения, меньшие μ . Доверительная вероятность попадания результата в этот интервал равна 0,5. Кроме того, к значению α_1 необходимо прибавить вероятность α_2 попадания результата в интервал $0,2030 - 0,2071$.

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

Предельно допустимая погрешность при 3 σ -критерии равна: отклонение $d = 3,00 \cdot 0,0013 = 0,0039$ и $\sigma_2 = 0,0039/0,2030 = 0,019$ или 1,9%. При более жестком 2 σ -критерии значимости $u_2 = 2,00$, отклонение от $\mu = 2,00 \cdot 0,0013 = 0,0026$ и предельная относительная погрешность составляет $0,0026/0,2030 = 0,013$ или 1,3%.

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

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

$$\bar{X} \pm \Delta \bar{X} = \bar{X} \pm (tS/\sqrt{n}). \quad (5.7)$$

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

Пример 5. Найти доверительный интервал среднего арифметического для выборки результатов, приведенных в примере 1.

Решение. Абсолютная стандартная погрешность выборки равна 0,0013, среднее арифметическое 0,2029, тогда $\Delta \bar{X} = tS/\sqrt{5}$, или $\Delta \bar{X} = 2,776 \cdot 0,0013/2,36 = 0,001862$. Так как точность погрешности среднего арифметического не может быть выше, чем точность этой величины, после округления получаем: $0,2029 - 0,0019 < \bar{X} < 0,2029 + 0,0019$, или $0,2010 < \bar{X} < 0,2048$ для $P = 95\%$.

Таблица 5.2. Коэффициенты Стьюдента t

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

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

На рис. 5.2 приведены кривые нормального распределения результатов определения для различных критериев предельно низких количеств (концентраций) вещества. Открываемому минимуму $\bar{X}_{\text{мин}}$ соответствует кривая 2, которая характеризуется доверительной вероятностью $P = 0,5$, так как кривая распределения результатов холостого опыта $\bar{X}_{\text{хол}}$ (кривая 1) перекрывает ее наполовину. В данном случае с вероятностью $P = 0,5$ имеется риск «пероткрыть» определяемый компонент, приняв сигнал холостого опыта за аналитический сигнал (погрешность второго рода). Кривая распределения результатов 3 соответствует пределу обнаружения $\bar{X}_{\text{пред}}$ данной аналитической реакции. Предел обнаружения — количество (концентрация) определяемого вещества, которое может быть обнаружено с достаточно большой вероятностью P . В данном случае $P = 0,997$ (трехсигмовый критерий). Так как кривая 3 все же перекрывается кривой 1 холостого опыта, можно принять сигнал определяемого

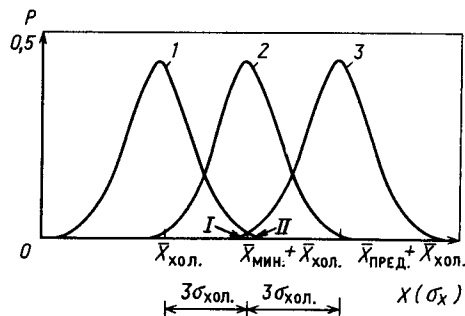


Рис. 5.2. Кривые нормального распределения предельно низких концентраций веществ (или их погрешностей):

1 — холостой сигнал, $\bar{X}_{хол.}$; 2 — открываемый минимум, $\bar{X}_{мин.}$; 3 — предел обнаружения $\bar{X}_{пред.}$; I, II — области погрешностей первого и второго рода для предела обнаружения

вещества за сигнал холостого опыта, т. е. «недооткрыть» вещество (погрешность первого рода).

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

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

Если принять, что для рис. 5.2 $X_{хол.}$ — содержание опре-

деляемого компонента, вносимого с реактивами, то

$$\bar{X}_{мин.} = (\bar{X}_{мин.} + \bar{X}_{хол.}) - \bar{X}_{хол.} = 3\sigma_{хол.}$$

$$\bar{X}_{пред.} = (\bar{X}_{пред.} + \bar{X}_{хол.}) - \bar{X}_{хол.} = 6\sigma_{хол.}$$

так как после вычитания из суммарного результата содержания определяемого компонента, внесенного в пробу с реактивами ($\bar{X}_{хол.}$), остается искомая величина. Из приведенных выражений видно, что предел обнаружения не зависит от результата холостого опыта, а определяется только его абсолютной стандартной погрешностью $\sigma_{хол.}$. Однако увеличение результата «холостого» опыта обычно влечет за собой и увеличение его погрешности, поэтому при росте загрязненности реактивов определяемым компонентом предел обнаружения будет ухудшаться. Предел обнаружения при данной стандартной ошибке $\sigma_{хол.}$ можно уменьшить, увеличивая число параллельных определений:

$$\bar{X}_{пред.} = 6\sigma_{хол.} / \sqrt{n_{хол.}} \quad (5.8)$$

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

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

5.4. ИСКЛЮЧЕНИЕ ПРОМАХОВ ИЗ ВЫБОРКИ

При небрежной работе аналитика полученные результаты не будут вариантами генеральной совокупности и должны быть из нее исключены, так как в противном случае среднее арифметическое значение и стандартная погрешность будут

Таблица 5.3. Табличные коэффициенты Q_T

Число вариант n	Значения Q_T при P		
	0,90	0,95	0,99
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

искажаться. В случае выборки результатов и трехсигмовой доверительной вероятности промахом считается результат, для которого отклонение $X_i - \bar{X} \geq 3\sigma$; если принят более жесткий двухсигмовый критерий ($P=0,95$), то для промаха $X_i - \bar{X} \geq 2\sigma$ и в этом случае доля риска β составляет уже 0,05 (5%), а не 0,003 (0,3%). Иногда для обнаружения в выборке промаха сначала рассчитывают значение S для всех вариант, выбрасывают из выборки результат, который при выбранной доверительной вероятности оказался промахом, снова рассчитывают S , исключают варианты, которые не попадают в новую выборку, и т. д., пока промахи не будут отсутствовать.

Рассмотренный путь выявления промахов длительный. Проще выявить промахи можно, используя статистические критерии, например Q -тест (критерий). Варианты выборки располагают для этого в порядке возрастания и путем деления разности подвергаемой сомнению и соседней с ней вариант на диапазон выборки находят расчетное значение Q_p

$$Q_p = (X_{i+1} - X_i) / \omega,$$

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

Пример 6. Проверить наличие промахов в выборке результатов, приведенных в примере 1.

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

$$Q_p = (0,2048 - 0,2033) / 0,0033 = 0,0015 / 0,0033 = 0,45.$$

При $P=0,95$ $Q_T=0,73$ в случае выборки из пяти вариант. Так как $Q_p < Q_T$, то максимальное значение сохраняется и, следовательно, промахи в выборке отсутствуют.

5.5. СРАВНЕНИЕ ДВУХ ВЫБОРОК. ОБНАРУЖЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Надежность и объективность полученных результатов анализа — одни из основных условий, позволяющие делать выводы при решении производственных и научных проблем. Определения того или иного компонента в пробах при этом могут быть выполнены в разное время, на различных приборах, разными аналитиками, в различных лабораториях, наконец, различными методами анализа, в том числе и вновь разработанными, и т. д. Поэтому тождественность полученных значений \bar{X} при различных условиях должна быть строго оценена. Статистическая оценка результатов анализа является относительной и заключается в сравнении в первую очередь стандартных погрешностей двух выборок, одна из которых является как бы эталонной, и затем — в сравнении средних арифметических значений. Однородность выборок, т. е. их принадлежность к одной генеральной совокупности, проверяют с помощью F -критерия (критерий Фишера). Если выборки однородны, то сравнивают их средние арифметические при помощи t -критерия. Вывод об однородности или неоднородности двух сравниваемых при помощи F -критерия выборок, или ответ на вопрос, одинакова или неодинакова их стандартная погрешность, имеют большое практическое значение и позволяют решить задачи, требующие оценки точности сравниваемых вариантов. В качестве примеров приведем следующие.

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

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

3. Контролировать качество выполнения серийных ана-

лизом, анализируя время от времени стандартные образцы, и т. д.

4. Оценить влияние на воспроизводимость изменения тех или иных условий анализа (изменения тех или иных параметров методики анализа).

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

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

Сравнение дисперсий двух выборок при помощи F -критерия (критерия Фишера) проводят следующим образом. Получают расчетное значение критерия F_p по формуле:

$$F_p = S_1^2 / S_2^2, \quad (5.9)$$

помещая в числителе большую из дисперсий. По таблице (табл. 5.4) находят теоретическое значение F_T . Если $F_p < F_T$, выборки принадлежат одной генеральной совокупности и, следовательно, равнозначны. Число степеней свободы большей дисперсии $f_1 = n_1 - 1$ и, соответственно, для меньшей дисперсии $f_2 = n_2 - 1$. Обращает на себя внимание, что F_T сильнее зависит от числа степеней свободы выборки с меньшей стандартной погрешностью S_2 , т. е. имеющей большую точность, а также его значительное различие для двух приведенных доверительных вероятностей при одинаковых степенях свободы. Доверительная вероятность $P = 0,95$ является более жесткой, так как исключает из генеральной совокупности меньшую разницу вариантов. Поэтому равнозначность двух выборок, полученная при $P = 0,99$, может оказаться недоказанной при $P = 0,95$.

Сравнение средних арифметических двух выборок после

Таблица 5.4. Теоретические значения критерия Фишера (F_T)

f_2	Значения F_T при f_1				
	2	3	4	5	6
$P = 0,95$					
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
$P = 0,99$					
2	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33
3	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91
4	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21
5	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67
6	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47

доказательства их равнозначности выполняют в последовательности. Сначала рассчитывают t_p (коэффициент Стьюдента) для данного числа степеней свободы ($f = n_1 + n_2 - 2$) по формулам:

$$t_p = (|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| / S) \sqrt{n_1 n_2 / (n_1 + n_2)}, \quad (5.10)$$

где

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

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

$$t_p = (|\bar{X} - \mu| / S) \sqrt{n} \text{ при } f = n - 1. \quad (5.12)$$

При отсутствии химически чистых или стандартных проб в первом приближении величинами, близкими к μ , можно считать среднее арифметическое результатов определения данного компонента в одной и той же пробе, полученное стандартным методом при $n \geq 20$ и отсутствии систематической погрешности.

Пример 7. При кислотно-основном титровании аликвотных частей того же раствора соды, что и в примере 1, но выполненном

с применением нового индикатора, была получена следующая выборка результатов (в г): 0,2030; 0,2038; 0,2039; 0,2050. Оценить статистическую однородность стандартных отклонений обеих выборок и их средних арифметических значений.

Решение. Применение Q -теста показало, что промахи во вновь полученной выборке отсутствуют. Рассчитанные ее метрологические характеристики следующие: $\bar{X}_2=0,2039$; $V_2=67,67 \cdot 10^{-8}$; $S_2=0,0008$. Таким образом, первая выборка результатов (см. пример 1), характеризуемая большей дисперсией, должна быть помещена в числителе при расчете величины F_p :

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

Из табл. 5.4 находим F_r , учитывая, что $f_2=3$, а $f_1=4$. Тогда $F_r=9,12$ для $P=0,95$, что значительно превышает расчетное значение F -критерия. Практически из этого следует, что обе выборки равнозначны и применение нового индикатора не приводит к изменению точности результатов. Однако F_p все же указывает на некоторое различие в воспроизводимости, причем воспроизводимость для нового индикатора несколько выше, возможно, вследствие несколько более резкого изменения окраски в конечной точке титрования. Так как F_r зависит в значительно большей степени от числа степеней свободы для выборки с меньшей дисперсией, то для окончательного решения задачи необходимо выполнить значительно большее число определений с новым индикатором.

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

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

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

Из табл. 5.2 находим t_r , равное 2,37 для $f=7$ ($f=f_1+f_2=4+3$) и $P=0,95$. Так как $t_p < t_r$, то применение нового индикатора не приводит к систематическим погрешностям при титровании. Существуют также способы обнаружения систематических погрешностей, когда истинное содержание определяемого компонента в анализируемом веществе неизвестно.

5.6. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

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

результата или в ходе выполнения определения. Систематические погрешности разнообразны по своей природе и в той или иной мере специфичны для каждого метода. Их классификация основана на различных принципах. 1. В зависимости от влияния количества (массы) определяемого вещества погрешности подразделяют на постоянные (аддитивные) и линейно изменяющиеся (пропорциональные, мультипликативные). В первом случае систематическая погрешность не коррелирует с количеством определяемого компонента, во втором она пропорциональна ему. К постоянной систематической погрешности приводит, например, загрязнение реактивов определяемым компонентом (реактивная погрешность), а к линейно изменяющейся — погрешность в определении характеристик титранта. 2. В зависимости от степени причинной обоснованности природы систематических погрешностей и возможности их учета выделяют: а) систематические погрешности известной природы, они могут быть рассчитаны и затем учтены путем введения соответствующей поправки; б) систематические погрешности известной природы, которые неизвестны, но могут быть учтены в методике анализа; в) систематические погрешности невыясненной природы, которые неизвестны.

К погрешностям типа а можно отнести погрешность взвешивания на воздухе, температурные погрешности определения объема и массы тел, индикаторные погрешности в титриметрии и т. д. К систематическим погрешностям типа б приводит разница между номинальным и реальным объемам мерной посуды (колбы, пипетки, бюретки), несоответствие состава и физико-химических свойств эталонов и проб, загрязнение реактивов и т. д. Они могут быть учтены, например, при калибровке мерной посуды, при выполнении холостого определения, при тщательном выборе эталонных образцов. Наконец, систематические погрешности типа в, наиболее трудно выясняемые на практике, могут быть устранены только после детальных метрологических исследований и, в частности, только после учета остальных видов погрешностей. Часто при этом необходимо рассмотреть более широкий круг явлений, чем обычно принимаемых в расчет, могущих быть причиной систематических отклонений: продолжительность приготовления растворов, температура окружающей среды и ее колебания, загрязнение атмосферы и т. д. Наличие корреляции между влияющим фактором и систематической погрешностью устанавливают путем расчета коэффициента корреляции r_p :

$$r_p = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(\sigma_i - \bar{\sigma})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (\sigma_i - \bar{\sigma})^2}}, \quad (5.13)$$

где \bar{X} , $\bar{\sigma}$ — среднее арифметическое значений исследуемого фактора

Таблица 5.5. Значения коэффициента корреляции r_r

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

и стандартной погрешности; X_i , σ_i — одновременно или близко по времени измеренная пара значений влияющего фактора и стандартной погрешности.

Так как стандартная погрешность является средней величиной, то реально наряду с влияющим фактором измеряют 4—5 значений аналитического сигнала. Коэффициент корреляции изменяется в пределах $-1 < r < +1$ и является статистической величиной. Поэтому наличие корреляции может быть оценено с той или иной доверительной вероятностью P . Корреляция наблюдается, если r_p (расчетное значение) больше $r_r(P, f)$, где $f=n-2$, так как одновременно измеряются два значения, а n — число пар измерений (табл. 5.5). Для надежной корреляции n должно составлять 8—10.

5.7. СЛОЖЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ И СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Случайные погрешности отдельных стадий анализа влияют на его окончательный результат в соответствии с законом распространения погрешностей. 1. Если окончательный результат является суммой или разностью измерений на промежуточных этапах, то происходит сложение дисперсий случайных погрешностей:

$$\sigma_Y^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_i^2, \quad (5.14)$$

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

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

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

$$(\sigma_Y/Y)^2 = (\sigma_{X_1}/X_1)^2 + (\sigma_{X_2}/X_2)^2 + \dots + (\sigma_{X_i}/X_i)^2. \quad (5.15)$$

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

$$\Delta Y = \Delta X_1 + \Delta X_2 + \Delta X_3 + \dots + \Delta X_n,$$

а при втором типе — в виде относительных величин:

$$\Delta Y/Y = \Delta X_1/X_1 + \Delta X_2/X_2 + \dots + \Delta X_i/X_i.$$

Для пропорциональной зависимости типа $Y=aX$, наиболее часто встречающейся в аналитической практике, пропорциональны как случайные, так и систематические абсолютные погрешности: $\sigma_Y = a\sigma_X$ и $\Delta Y = a\Delta X$, а относительные погрешности выражаются одинаково: $\sigma_Y/Y = \sigma_X/X$ и $\Delta Y/Y = \Delta X/X$.

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

Результат анализа рассчитывают, исходя из результатов отдельных измерений и постоянных величин, и его недостоверность, абсолютная или относительная в зависимости от действующего в данном случае закона распространения погрешностей, будет определяться недостоверностью числа с максимальной погрешностью, используемого при расчете. Так, при расчете содержания (в граммах) соды в титруемой аликвотной части раствора с метиловым оранжевым (см. пример 1) используют формулу

$$X = C \left(\frac{1}{1} \text{HCl} \right) V_{\text{HCl}} M \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) / 1000$$

и, следовательно, действует закон накопления квадратов относительных случайных погрешностей (5.15). Максимальной относительной недостоверностью среди членов расчетного выражения характеризуется объем титранта, выражаемый в виде четырех значащих цифр (например, для содержания 0,2029 г соды объем титранта равен 14,18 мл), и, следовательно, относительная недостоверность результата анализа должна быть такой же, т. е. он должен выражаться числом из четырех значащих цифр. Из этого также следует, что для улучшения воспроизводимости титриметрического метода определения соды в первую очередь необходимо провести исследования по уменьшению погрешности измерения объема титранта.

5.8. ПОГРЕШНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

5.8.1. Гравиметрический метод

Относительная суммарная случайная ошибка гравиметрического метода может быть рассчитана по выражению

$$\sigma_g/g = \sqrt{(\sigma_m\sqrt{2}/m)^2 + (\sigma_p\sqrt{2}/p)^2} \quad (5.16)$$

где σ_g — абсолютная погрешность массы определяемого вещества, г; g — масса определяемого вещества, г; σ_m — погрешность взятия навески, г; m — навеска анализируемого вещества, г; σ_p — погрешность взятия весовой формы, г; p — масса весовой формы, г.

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

Если принять, что $\sigma_m = \sigma_p = 0,0002$, $\sigma_g/g = 5 \cdot 10^{-4} = 0,05\%$. Однако обычно массы навески и весовой формы несколько меньше ($p = 0,1$ г — для аморфных осадков и 0,5 г — для кристаллических), поэтому погрешность гравиметрического метода на практике составляет 0,1%. В лучших же случаях она может достигать 0,01%. Так как $g = Fp$ и если навеска m и масса весовой формы p являются величинами одного порядка, то увеличение аналитического множителя F приводит к уменьшению суммарной погрешности вследствие или увеличения навески (фиксирована масса весовой формы), или весовой формы (фиксирована навеска). Благодаря высокой точности гравиметрический метод часто используют для аттестации эталонных образцов или как арбитражный. Систематические погрешности в гравиметрическом методе возникают за счет растворимости осадка при его осаждении и промывании, вследствие загрязненности реактивов, при работе с открытой посудой (разбрызгивание, пыль), взвешивании недостаточно охлажденных тиглей и т. д. В итоге в конкретном гравиметрическом методе сумма систематических погрешностей должна быть меньше случайной погрешности.

5.8.2. Прямой титриметрический метод

Так как окончательный результат титриметрического определения получается при использовании математических дей-

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

вий умножения и деления, то относительная случайная погрешность результата может быть рассчитана по формуле

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

где V — расход титранта, мл; σ_V — абсолютная стандартная погрешность измерения объема титранта, мл; C — молярная концентрация раствора титранта; σ_C — абсолютная стандартная погрешность определения молярности; остальные обозначения — см. уравнение (5.16).

Из выражения видно, что для достижения минимальной относительной случайной погрешности титриметрического определения необходимо, чтобы навеска, объем титранта и его молярная концентрация были возможно большими. Для бюретки вместимостью 25,00 мл и молярной концентрации титранта 0,1 М расход титранта при расчете навески для титриметрического определения принимают равным 20 мл. При использовании аналитических весов погрешность σ_m взвешивания составляет $\approx 0,2$ мг. Навеску m берут как разность масс бюкса с веществом и пустого бюкса: $m = m_k - m_n$. Так как $m_n \approx m_k$, вследствие того что масса навески незначительна по сравнению с массой бюкса, то в соответствии с законом распространения ошибок:

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

Если принять $\sigma_n = 0,0002$ г, то $\sigma_m = 0,0002 \cdot \sqrt{2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ г. Аналогично можно рассчитать абсолютную стандартную погрешность σ_V измерения объема титранта. Если принять $\sigma = 0,03$ мл (примерный объем капли), то $\sigma_V = 0,03 \cdot \sqrt{2} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ мл. Абсолютная стандартная погрешность определения молярной концентрации титранта является погрешностью эталонирования, так как в титриметрии количество (содержание) определяемого вещества определяется относительно количества вещества титранта, израсходованного на полное протекание аналитической реакции. Вследствие этого тот или иной метод анализа не может быть более точным, чем точность приготовления используемого в нем эталона.

Используемые для сравнения образцы веществ характеризуются классом точности и имеют различные названия. Стандартные образцы различных веществ изготавливаются международными и национальными службами и соответствуют наиболее высокому классу точности. В титриметрии им соответствуют фиксаналы. Эталоны по химическому составу изготавливают предприятия или аналитические лаборатории. Качество их аттестации ниже, чем стандартов. Наконец, часто эталонами могут быть химически чистые вещества (в титриметрии — установочные вещества). Эталонные растворы готовят сами аналитики. В титриметрии отношение σ_C/C должно быть меньше 0,001 ($< 0,1\%$). Тогда

относительная случайная погрешность титриметрического метода для $m=0,1$ г и $V=20$ мл:

$$\sigma_g/g = \sqrt{[2,8 \cdot 10^{-4}/(1 \cdot 10^{-1})]^2 + (4,2 \cdot 10^{-2}/20)^2 + (1/1000)^2} = \\ = \sqrt{7,8 \cdot 10^{-6} + 4,4 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6}} = 3,6 \cdot 10^{-3} (0,36\%).$$

Видно, что максимальные погрешности вносят операции взвешивания вещества и измерения объема титранта. Их можно уменьшить, увеличивая разность отсчетов для аналитических весов и бюретки, т. е. увеличивая навеску и объем титранта V . Приведенный расчет относится к методу отдельных навесок. В методе пипетирования к указанным выше погрешностям прибавляют погрешность отбора аликвотных частей пипеткой, и суммарная погрешность титрования будет больше. Уменьшить погрешность измерения объема титранта можно, переходя к микробюреткам, имеющим меньшую цену деления, однако при этом уменьшается и объем титранта, который помещают в бюретку.

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

$$C_{H^+} = 10^{-pT}.$$

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

$$C_{OH^-} = 10^{pT-14},$$

где pT — показатель титрования применяемого индикатора.

Абсолютные значения этих систематических погрешностей не зависят от исходной концентрации сильной кислоты или сильного основания. Знак погрешности в данном случае отражает несоответствие конечной точки титрования и точки эквивалентности, т. е. недотитрован (минус) или перетитрован (плюс) анализируемый раствор. При титровании слабых кислот или слабых оснований индикаторная погрешность является пропорциональной (мультипликативной):

$$\Delta C_a = C_a 10^{pK_a - pT}, \quad \Delta C_b = C_b 10^{pK_b + pT - 14},$$

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

$$\Delta pM = pM_k - pM_s,$$

где pM_k — концентрация свободных ионов металла в конечной точке титрования; pM_s — их концентрация в точке эквивалентности.

Относительная индикаторная ошибка σ_{C_M}/C_M (в %) может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_{C_M}/C_M = 460 \Delta pM / \sqrt{C_M K_{MY}^{усл}}, \quad (5.18)$$

где C_M — аналитическая концентрация иона металла; $K_{MY}^{усл}$ — условная константа устойчивости комплекса металла с комплексоном.

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

Физические и физико-химические методы анализа имеют в значительной степени общие виды погрешностей с химическими методами, так как включают такие операции, как взвешивание, измерение объема, разделение компонентов перед конечным определением, концентрирование и т. д., однако им присущи и собственные виды случайных и систематических погрешностей. Особенности погрешностей физических и физико-химических методов анализа определяются, с одной стороны, большим разнообразием природы используемых в них аналитических сигналов, а с другой — широким применением измерительной аппаратуры. Они будут рассмотрены во втором томе учебника.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
 Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 248 с.
 Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
 Шаевич А. Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. 264 с.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Представленное для анализа вещество химик-аналитик может охарактеризовать двояко — качественно и количественно. В первом случае последует информация: из каких элементов, атомов, групп ионов или молекул состоит объект. Количественный анализ позволяет установить количественное соотношение составляющих анализируемый объект компонентов.

Методы обнаружения и идентификации веществ подразделяются на химические, физико-химические и физические. Ниже подробно будут рассмотрены химические методы обнаружения веществ, основанные на химических реакциях.

ГЛАВА 6

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

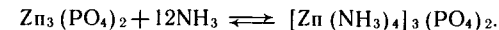
Для открытия или обнаружения ионов или молекул вещества используют качественные аналитические реакции. Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют аналитической реакцией. Качественные аналитические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

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

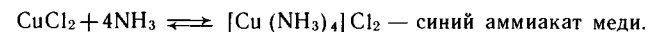
К аналитическим признакам относят следующие.

1. Образование (или растворение) осадка с определенными свойствами: цвет, растворимость в определенных растворителях, форма кристалла. Это может быть образование осадка типичной кристаллической формы, характерного

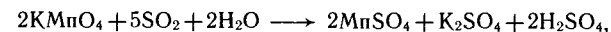
цвета или вида (например, белый творожистый осадок AgCl , телесного цвета осадок MnS ; собранные пучки игл, заметные в поле зрения микроскопа, — осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При отделении, например; фосфата цинка от фосфата алюминия исследуют способность осадка фосфата цинка растворяться в водном растворе аммиака по реакции



2. Получение при действии реактива окрашенного растворимого соединения, например



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



что приведет к исчезновению малиновой окраски раствора перманганата калия.

Предел обнаружения — наименьшее количество вещества, которое может быть определено данной реакцией с заданной вероятностью P . Предел обнаружения обозначают $C_{\text{мин}, P}$, где C — содержание (концентрация) данного компонента и P — вероятность, с которой осуществляется обнаружение. Для уверенного обнаружения вероятность должна быть равна единице. Поэтому на практике пользуются пределом обнаружения при $P=1$, т. е. $C_{\text{мин}, 1}$. Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что всегда получают положительный результат.

В современном качественном анализе обычно применяют реакции обнаружения ионов с пределом обнаружения 0,1 мкг (10^{-7} г) в 1 мл раствора. Снизить предел обнаружения в химическом анализе можно различными приемами: капельной реакцией на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке, применением органических реагентов, экстракцией (переведением в органическую фазу) и др.

6.1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

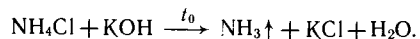
Весь арсенал химических реакций, которым располагают аналитики, можно подразделить на реакции общие, групповые, селективные и специфичные.

Общие реакции — реакции, аналитические сигналы которых одинаковы для многих ионов. Применяемый реагент также называют общим. При анализе смеси катионов в качестве общих реакций используют осаждение гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов и т. д. Полученные осадки обладают различной растворимостью в кислотах, основаниях, растворах аммиака. На основании этих свойств можно создать определенные условия (рН среды, присутствие солей аммония), когда с помощью данного общего реагента осаждаются только некоторые ионы. В этом случае общий реагент становится групповым. Например, осадки фосфатов образуют подавляющее большинство катионов (поэтому фосфат аммония является общим реагентом), но фосфаты ряда катионов растворимы в растворе аммиака с образованием аммиакатов (растворимых комплексов). Поэтому фосфат аммония в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждает определенную группу катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}) и из общего реагента становится групповым, а реакцию называют групповой.

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

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

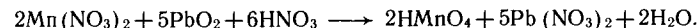
Специфическими называют аналитические реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Таких реакций крайне мало. Ионы аммония, к примеру, можно обнаружить в смеси ионов, действуя на анализируемые образцы избытком раствора щелочи:



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

Реакцией Крума (реагент PbO_2 , концентрированная HNO_3) в смеси катионов можно обнаружить ионы Mn^{2+}

(в отсутствие Cl^-). Аналитический признак этой реакции — появление малиновой окраски раствора, обусловленной появлением перманганат-ионов:



Селективные и специфические реакции в качественном анализе называют качественными характерными (или частными) реакциями (табл. 6.1).

Можно привести примеры, показывающие условность рассмотренного деления реакций на общие и селективные. Покажем это на двух примерах.

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



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

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

Селективность реакции можно повысить, изменив условия проведения реакции (рН) или маскируя мешающие ионы. Маскированием называют уменьшение концентрации в растворе мешающего иона ниже предела его обнаружения с используемым реагентом. Часто мешающие ионы связывают в комплекс, устойчивость которого больше, чем устойчивость комплекса с реагентом. Например, обнаружить ион Co^{2+} с помощью NH_4SCN можно в присутствии ионов Fe^{3+} , связав ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс FeF_3 ($\lg \beta_3 = 11,86$), который прочнее комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ($\lg \beta_6 = 3,23$). Ионы Co^{2+} с F^- не взаимодействуют. Поэтому красная окраска $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ не возникает и в растворе обнаруживают синий комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Если невозможно провести маскирование мешающих ионов в растворе комплексобразованием или изменением степени окисления, прибегают к удалению их из раствора методами осаждения, экстракции органическими растворителями, хроматографии, т. е. избирательным распределением мешающих и определяемых ионов между разными несмешивающимися фазами.

Таблица 6.1. Важнейшие качественные реакции обнаружения катионов и анионов

Катионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения катиона	Признак реакции
NH_4^+	NaOH	Нагревание, щелочная среда, в газовой камере	Газ с характерным запахом, окрашивающий фенолфталеиновую бумагу в малиновый цвет
K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	В присутствии CH_3COOH рН 3, отсутствие NH_4^+ , окислителей и восстановителей; 4 мкг	Желтый кристаллический осадок
Na^+	$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ Окрашивание пламени	Предметное стекло, концентрирование упариванием, отсутствие NH_4^+ ; 0,15 мкг	Черные кубические кристаллы
Mg^{2+}	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Na_2HPO_4 $\text{I}_2 + \text{NaOH}$	Платиновая проволока, предварительно только промытая 2 М HCl и прокаленная в пламени Предметное стекло, концентрирование упариванием; 12,5 мкг В присутствии аммиачного буферного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ Отсутствие всех катионов, кроме Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; 30 мкг. 2—3 капли раствора $\text{I}_2 + 1$ капля 1 М $\text{NaOH} + 2—3$ капли исследуемого р-ра. Соблюдать условия безопасности. Отсутствие катионов тяжелых металлов	Желтое пламя
Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Предметное стекло, концентрирование упариванием; 12,5 мкг В присутствии аммиачного буферного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ Отсутствие всех катионов, кроме Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; 30 мкг. 2—3 капли раствора $\text{I}_2 + 1$ капля 1 М $\text{NaOH} + 2—3$ капли исследуемого р-ра. Соблюдать условия безопасности. Отсутствие катионов тяжелых металлов Присутствие CH_3COONa , нагревание, отсутствие Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; 10 мкг	Зеленовато-желтые или бесцветные октаэдры и тетраэдры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ Белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 , растворимый в CH_3COOH Красно-бурые хлопья

Продолжение табл. 6.1

Катионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения катиона	Признак реакции
Ba^{2+}	Окрашивание пламени $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ Родизонат натрия	Платиновая проволока, предварительно только промытая 2 М HCl и прокаленная в пламени Фильтровальная бумага, нейтральная среда; 0,25 мкг	Желто-зеленое пламя Красно-бурый осадок BaC_6O_6 , превращающийся под действием HCl в гидродизонат ярко-красного цвета Белый кристаллический осадок SrSO_4
Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ насыщенный р-р CaSO_4 гипсовая вода Родизонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ Окрашивание пламени	Нагревание, отсутствие иона Ba^{2+} ; 3,9 мкг Капельная реакция на фильтровальной бумаге, нейтральная среда, отсутствие Ba^{2+} Платиновая проволока, предварительно только промытая 2 М HCl и прокаленная в пламени	Буро-красный осадок SrC_6O_6 , растворимый в минеральных кислотах Карминно-красное пламя
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ H_2SO_4 Окрашивание пламени	Присутствие CH_3COOH , нагревание; 1 мкг Предметное стекло, растворы предварительно упарить; 1 мкг Платиновая проволока, предварительно промытая 2 М HCl и прокаленная в пламени	Белый кристаллический осадок CaC_2O_4 Характерные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Кирпично-красное пламя

Катионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения катиона	Признак реакции
Al^{3+}	Ализарин (1,2-диокси-антрахинон)	2 капли р-ра соли Al^{3+} , 2—3 капли р-ра NH_3 + 3—4 капли ализарина, нагреть, охладить + 3—4 капли 2 М CH_3COOH ; отсутствие Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} ; 0,65 мкг	Хлопья морковного цвета ализарин-алюминиевого лака
Cr^{3+}	$NaBiO_3$	Присутствие HNO_3 , нагревание; 0,8 мкг	Желтый р-р Na_2CrO_4 , окрашивающий слой пентилового спирта в щелочной среде в присутствии H_2O_2 в синий цвет
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	Присутствие 1 капли 2 М HCl , рН 2; отсутствие F^- , PO_4^{3-} ; 0,05 мкг	Темно-синий осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ берлинской лазури
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	рН 2, избыток $KSCN$, отсутствие F^- , PO_4^{3-} ; 0,25 мкг	Кроваво-красный р-р комплексных ионов $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, где $n = 1—6$
Mn^{2+}	PbO_2	рН 2; 0,1 мкг	Темно-синий осадок турбибулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
	$Na_2S_2O_8$	HNO_3 (1:3), нагревание до кипения, отсутствие Cl^- , Br^- , I^- ; 5 мкг	Малиново-красная окраска $NMnO_4$
	$NaOH$	Присутствие 2 М HNO_3 и 2—3 капли $AgNO_3$, нагревание; 0,1 мкг	То же
Ni^{2+}	Диметилглиоксим (реактив Чугаева) $C_4H_8O_2N_2$	Капельная реакция на фильтровальной бумаге, отсутствие S^{2-}	Белый осадок $Mn(OH)_2$, быстро бурещий на воздухе вследствие окисления до $MnO(OH)_2$
Co^{2+}	KNO_2	Присутствие NH_3 ; отсутствие Fe^{2+} , Cu^{2+} ; 0,1 мкг	Ярко-розовый осадок диметилглиоксимата никеля $(C_4H_7O_2N_2)_2Ni$
		Присутствие CH_3COOH , нагревание	Желтый кристаллический осадок $K_3[Co(NO_2)_6]$

Катионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения катиона	Признак реакции
Zn^{2+}	NH_4SCN	Присутствие пентилового спирта, рН 4—5; отсутствие Fe^{3+} ; 0,05 мкг	Синяя окраска пентилового спирта за счет образования $[Co(SCN)_n]^{2-n}$, $n = 1—4$
Hg^{2+}	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	Предметное стекло, присутствие $CuSO_4$, предварительное концентрирование упариванием; 5 мкг	Фиолетовые кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$
	KI	рН < 7, 1—2 капли KI , отсутствие Cu^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+	Красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке KI
	$SnCl_2$	рН < 7, отсутствие Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ ; 5 мкг	Белый осадок Hg_2Cl_2 и черный осадок Hg
Cu^{2+}	$NH_3 \cdot H_2O$	Избыток $NH_3 \cdot H_2O$; 40 мкг	Синее окрашивание $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
	$K_4[Fe(CN)_6]$	Присутствие CH_3COOH , отсутствие Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; 10 мкг	Красно-коричневый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$
Cd^{2+}	H_2S	Присутствие HCl (разб.), нагревание; 5 мкг	Желто-канареечный осадок CdS
	$KI + BiI_3$	На фильтровальной бумаге 1 капля $Bi(NO_3)_3$ + 3 капли KI + 1 капля Cd^{2+}	Черное пятно BiI_3
Bi^{3+}	$NaOH + SnCl_2$	Избыток $NaOH$; 1 мкг	Черный осадок Bi
As^{III}	$AgNO_3$	Нейтральная среда; 7 мкг	Желтый осадок Ag_3AsO_3
	$CuSO_4$	Нейтральная среда; 10 мкг	Желто-зеленый осадок $Cu_3(AsO_3)_2$
As^V	$AgNO_3$	Присутствие 1—2 капель $NaOH$	Шоколадный осадок Ag_3AsO_4
	$(NH_4)_2MoO_4$	1—2 капли р-ра As + 12 капель $(NH_4)_2MoO_4$ + 24 капли 2 М HNO_3 , нагревание до кипения, отсутствие PO_4^{3-} ; 0,5 мкг	Желтый кристаллический осадок $(NH_4)_3[H_4As(MoO_7)_6]$

Катионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения катиона	Признак реакции
Sb ^{III}	H ₇ [P (Mo ₂ O ₇) ₆]	2 капли Na ₂ HPO ₄ + 12 капель (NH ₄) ₂ MoO ₄ + 24 капли HNO ₃ , нагреть, слить р-р с осадка, к осадку прибавить р-р Sb ^{III} ; 0,2 мкг	Синее окрашивание соединений Мо низшей степени окисления (молибденовая синь)
Sn ²⁺	Fe HgCl ₂	Присутствие HCl, нагревание рН < 7, отсутствие Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺	Черные хлопья Sb Белый осадок Hg ₂ Cl ₂ и черный осадок Hg
Sn ^{IV}	H ₇ [P (Mo ₂ O ₇) ₆] H ₂ S	См. Sb ^{III} , 0,03 мкг Слабокислая среда HCl, нагревание	Синее окрашивание Желтый осадок SnS ₂ , растворимый в (NH ₄) ₂ S
Ag ⁺	2 M HCl	Отсутствие Pb ²⁺ и Hg ²⁺ ; 0,01 мкг	Белый творожистый осадок AgCl, растворимый в NH ₃ ·H ₂ O
Hg ²⁺	K ₂ CrO ₄	Нейтральная среда, отсутствие Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Bi ³⁺	Красно-бурый осадок Ag ₂ CrO ₄
Pb ²⁺	HCl KI	Отсутствие Pb ²⁺ , Ag ⁺ ; 30 мкг Присутствие 2 M CH ₃ COOH; 300 мкг	Белый осадок Hg ₂ Cl ₂ , чернеющий от действия NH ₃ Желтый осадок PbI ₂ , растворимый в горячей воде; при охлаждении этого р-ра снова выпадают золотисто-желтые игольчатые кристаллы
H ₂ SO ₄		Отсутствие Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ ; 20 мкг	Белый кристаллический осадок, растворимый в NaOH

Анионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения аниона	Признак реакции
Cl ⁻	AgNO ₃	Присутствие 2 M HNO ₃ ; 1,6 мкг	Белый творожистый осадок AgCl, растворимый в 10%-ной (NH ₄) ₂ CO ₃ и в смеси NH ₃ + AgNO ₃ + KNO ₃
Br ⁻	K ₂ Cr ₂ O ₇	Твердая исследуемая соль, 5—10 капель конц. H ₂ SO ₄ , нагревание; 1,5 мкг	Хлоридхромил CrO ₂ Cl ₂ , растворимый в щелочах с образованием CrO ₄ ²⁻
I ⁻	Хлорная вода То же	Присутствие бензола, нейтральная или слабкокислая среда Присутствие 1 M H ₂ SO ₄ , бензола; 3,1 мкг	Br ₂ окрашивает бензольный слой в желтый цвет I ₂ окрашивает бензольный слой в красно-фиолетовый цвет
NO ₂ ⁻	KMnO ₄ (C ₆ H ₅) ₂ NH	Очень разбавленный р-р KMnO ₄ , 1 M H ₂ SO ₄ , умеренное нагревание; 0,05 мкг На фарфоровой крышке или пластинке, присутствие конц. H ₂ SO ₄ , отсутствие NO ₂ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ ; 0,5 мкг	Обесцвечивание раствора Темно-синее окрашивание продуктов окисления дифениламина
S ²⁻	HCl	Пробирка закрыта листом фильтровальной бумаги, смоченной Pb(CH ₃ COO) ₂ Присутствие щелочи	Выделяющийся H ₂ S окрашивает бумагу в черный цвет (PbS)
NO ₂ ⁻	Нилропруссид натрия Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO] KI	Присутствие CH ₃ COOH, бензол	Красно-фиолетовое окрашивание Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	Присутствие 6 M HCl	Окрашивание бензола в красно-фиолетовый цвет Белый кристаллический осадок BaSO ₄

Продолжение табл. 6.1

Анионы	Реактив	Условия проведения реакции, предел обнаружения аниона	Признак реакции
SO_3^{2-}	I_2	2 капли I_2 + 3—4 капли SO_3^{2-} + 2 капли 2 М HCl + 3—4 капли BaCl_2	То же
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	FeCl_3	Отсутствие CH_3COO^- , SCN^-	Темно-фиолетовое быстрое окрашивание комплекса $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$
CO_3^{2-}	HCl	Двухколенная пробирка с баритовой водой в одном колене, отсутствие SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Выделяющийся CO_2 в одном колене пробирки вызывает помутнение в другом колене (BaCO_3)
PO_4^{3-}	MgCl_2	Присутствие $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нагревание, отсутствие AsO_3^{3-}	Белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	2 капли PO_4^{3-} + 2—3 капли конц. HNO_3 + 2—3 капли NH_4NO_3 + 6 капель $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, нагревание	Желтый кристаллический $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	H_2O_2	Отсутствие Cl^- , AsO_3^{3-} , 2 капли CrO_4^{2-} + 3—4 капли H_2O_2 + 0,5 мл пентилового спирта, перемешать, + 3—4 капли 1 М H_2SO_4 , взболтать	Интенсивное синее окрашивание Cr_2O_5

6.2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

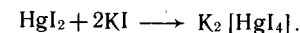
Достигнуть нужного эффекта конкретной аналитической реакции возможно лишь при условии строгого соблюдения оптимальных условий ее проведения. Оптимальные условия определяются концентрацией реагирующих веществ, pH среды, температурным режимом, способом проведения реакции, приемом наблюдения, учетом влияния посторонних ионов. Рассмотрим некоторые примеры.

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

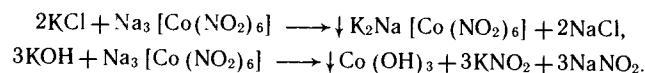
Например, при обнаружении ионов Hg^{2+} с помощью KI по реакции



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



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



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

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ И ДРОБНЫЙ
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

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

Дробный метод анализа опирается на Периодическую систему Д. И. Менделеева. Все катионы делят на 3 группы, включающие соответственно *s*-, *p*- и *d*-элементы. В идеальном случае в дробном анализе применяют специфические реакции, которые позволяют обнаружить один ион в присутствии всех остальных ионов в любой последовательности в отдельных порциях анализируемого раствора. Как было уже указано, специфических реакций известно немного. Поэтому в дробном методе анализа качественные характерные реакции проводят после предварительной маскировки или удаления мешающих ионов перечисленными выше методами.

Систематический метод анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих групп и подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

Таким образом, при систематическом ходе анализа прибегают к обнаружению индивидуальных ионов после того, как все другие ионы, реагирующие с избранным реагентом, будут отделены от них действием групповых реагентов.

Название систематического метода анализа определяется групповыми реагентами. Классическим методом анализа катионов является сероводородный, основанный на образовании сульфидов или сернистых соединений при взаимодействии солей с сероводородом (табл. 7.1). В этом методе из смеси катионов последовательно выделяют I группу действием 2 М раствора HCl, затем II группу — действием H₂S при

Таблица 7.1. Классификация катионов в сероводородном методе анализа *

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
Групповой реагент				
2 М HCl	H ₂ S pH 0,5	(NH ₄) ₂ S pH 9,2	(NH ₄) ₂ CO ₃ pH 9,2	Нет
Хлориды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах	Сульфиды (или гидроксиды), нерастворимые в воде	Сульфиды, растворимые в воде	Сульфиды, растворимые в воде	Карбонаты, нерастворимые в воде
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	1 подгруппа: Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ^{III} , Hg ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	2 подгруппа: As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ²⁺ , Sn ^{IV}	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

* В некоторых учебниках и учебных пособиях принята обратная нумерация групп катионов.

pH 0,5, III группу — действием (NH₄)₂S при pH 9,2, IV группу — действием (NH₄)₂CO₃ при pH 9,2; в растворе остается V группа катионов. Сюда же можно отнести методы, основанные на применении заменителей H₂S, которые в водной среде образуют сульфид-ионы. В качестве заменителей предложены сульфид аммония, сульфид натрия, тиомочевина, тиоацетамид, тиосульфат и другие вещества.

Широко распространены так называемые бессероводородные методы анализа. Наиболее часто применяют кислотно-щелочной (табл. 7.2) и аммиачно-фосфатный методы (табл. 7.3). Порядок добавления реактивов в кислотно-щелочном методе соответствует нумерации групп в таблицах. С изменением группового реагента меняется состав групп катионов. Поэтому каждый из систематических методов анализа имеет свою аналитическую групповую классификацию, свое деление катионов на аналитические группы.

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. До сих пор нет реагентов, которые аналогично сероводороду позволяли бы разделить анионы на группы.

Таблица 7.2. Классификация катионов в кислотно-щелочном методе

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа	VI группа
Групповой реагент					
HCl	H ₂ SO ₄	NaOH, H ₂ O ₂ (избыток)	NH ₃ , H ₂ O ₂ (водный р-р)	NH ₃ (вод- ный р-р)	Нет
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , As ^{III} , As ^V	Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sb ^{III} , Sb ^V , Bi ^{III}	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺

Групповые реагенты применяют в анализе смеси анионов лишь в предварительных испытаниях, имеющих целью установить присутствие или отсутствие той или иной группы анионов.

Групповые реагенты на анионы — следующие.

1. Реагенты, разлагающие вещества с выделением газов (разбавленная HCl и H₂SO₄).

2. Реагенты, выделяющие анионы из растворов в виде труднорастворимых осадков: BaCl₂ в нейтральной среде; AgNO₃ в 2 M HNO₃.

3. Реагенты-восстановители — KI.

4. Реагенты-окислители — KMnO₄, концентрированная H₂SO₄, I₂ в KI.

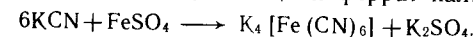
По наиболее простой классификации, основанной на растворимости солей бария, анионы делят на две группы. К первой группе относят анионы, образующие растворимые в воде соли бария: Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, MnO₄⁻, CH₃COO⁻, ClO₄⁻, ClO₃⁻, ClO⁻. Ко второй

Таблица 7.3. Классификация катионов в аммиачно-фосфатном методе анализа

I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
Групповой реагент				
HCl	HNO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + + NH ₃ · H ₂ O	NH ₃ · H ₂ O	Нет
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ^{IV} , Sn ²⁺	1 подгруппа: Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ 2 подгруппа: Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺

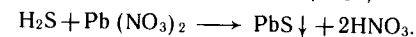
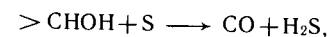
группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде соли бария: F⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, SiO₃²⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻.

Качественный анализ неорганических и органических веществ существенно различается из-за их специфических свойств. Химические методы анализа органических веществ делятся на элементный, функциональный и молекулярный. Элементный анализ — обнаружение элементов, входящих в молекулу органического вещества (C, H, O, N, S, P, Cl и др.). В большинстве случаев органическое вещество предварительно разлагают, продукты разложения растворяют и, применяя методы неорганического качественного анализа, обнаруживают интересующие элементы. Например, при обнаружении азота пробу сплавляют с металлическим калием, и образующийся KCN дает с FeSO₄ гексацианоферрат калия:

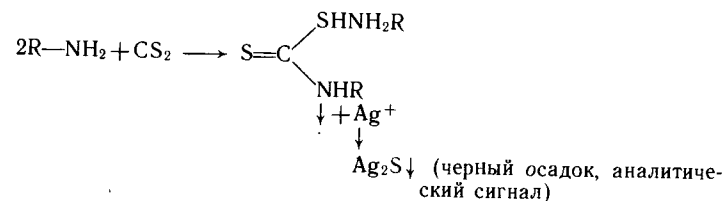


При добавлении ионов Fe³⁺ образуется осадок берлинской лазури Fe₄[Fe(CN)₆] (аналитический сигнал на присутствие азота).

Функциональный анализ — определение типа функциональной группы, входящей в исследуемое вещество. Реакции, используемые для определения функциональной группы, отличаются от реакций катионов и анионов в неорганическом анализе, хотя их часто используют на конечном этапе анализа. Например, нелетучие вторичные спирты при нагревании с серой дают H₂S, который обнаруживают по черному осадку PbS:



Для идентификации первичных и вторичных алифатических аминов используют реакцию с сероуглеродом:



Молекулярный анализ сводится к установлению полного состава соединений с определенными ранее функциональными группами. Он может быть проведен химическими методами, но в основном его проводят, применяя физические и физико-химические методы анализа. В любом методе анализа неорганических и органических соединений широко используют

методы инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию, виды хроматографии, а также их сочетания.

ГЛАВА 8

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основные операции качественного анализа связаны с проведением реакций обнаружения (идентификации) и реакций разделения (отделения). Техника выполнения операций химического качественного анализа определяется методом выполнения анализа. В зависимости от массы анализируемого вещества и объема растворов, используемых для выполнения аналитических реакций, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При выполнении анализа макрометодом обычно берут пробы анализируемого вещества не менее 0,1 г и применяют объемы растворов от 1 до 100 мл. Реакции в этом случае проводят в пробирках вместимостью 10—20 мл, химических стаканах или колбах, осадки отделяют от растворов путем фильтрования через бумажные фильтры.

При выполнении анализа микрометодом анализируемая проба составляет от 0,001 до 0,01 г, а объем раствора — от 0,01 до 0,1 мл. Применяемая посуда и приборы имеют небольшие размеры и в некоторых случаях специальную конструкцию.

При выполнении анализа ультрамикрометодом работают с пробами менее 0,001 г и объемами растворов менее 0,001 мл. Посуда, применяемая в ультрамикрометод, представляет собой капиллярные микрососуды специальной формы. Операции качественного ультрамикрoанализа, как правило, проводят под микроскопом.

Полумикрометод анализа занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. Масса анализируемого вещества составляет в этом методе 0,01—0,1 г, а объем анализируемого раствора — 0,1—3 мл. Поскольку полумикрометод качественного химического анализа экспериментально удобен и экономичен, ниже будут рассмотрены операции качественного анализа применительно к этому методу.

По способу выполнения качественные аналитические реакции, проводимые в растворах (анализ «мокрым путем»), делят на пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические. Пробирочные и капельные реакции применяют как

для идентификации, так и для разделения ионов, микрокристаллоскопические — для идентификации.

Посуда. Пробирки. Применяют цилиндрические и конические (центрифужные) пробирки вместимостью 2—5 мл, изготовленные из различных сортов стекла. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций. Конические пробирки предназначены для отделения раствора от осадка центрифугированием. Для хранения пробирок, находящихся в работе, применяют специальные штативы.

Пипетки. Для отбора проб анализируемых растворов, отделения растворов от осадков, внесения реактивов и других операций применяют капиллярные пипетки. Капиллярная пипетка представляет собой стеклянную трубку диаметром 4—5 мм, длиной 100—125 мм с оттянутым в виде капилляра концом диаметром 1,5 мм, длиной 25—40 мм. На верхний конец трубки надевают резиновый всасывающий колпачок. Пипетки с длинным капилляром применяют для отделения растворов от осадков, с коротким — для прибавления растворов реактивов. Конец капилляра должен быть ровным и слегка оплавленным. Используют также медицинские пипетки. Пипетки хранят в специальном штативе в горизонтальном положении, их нельзя класть на стол.

Стеклянные палочки. Для перемешивания применяют стеклянные палочки диаметром 3 мм, длиной 60—70 мм с оттянутым и оплавленным концом, диаметр оттянутого конца примерно 1 мм, длина — 30—40 мм, на конце палочек иногда имеется небольшой шарик.

Часовые стекла разных размеров предназначены для проведения реакций обнаружения, в том числе и осаждения.

Предметные стекла применяют для микрокристаллоскопических реакций. Они представляют собой прямоугольные стеклянные пластинки обычно размером 25×75 мм и толщиной не более 0,5 мм.

Капельные пластинки — обычно фарфоровые пластинки с углублениями, в которых проводят капельные реакции. Их удобно применять при проведении реакций обнаружения ионов, сопровождающихся изменением или появлением окраски.

Фарфоровая посуда. Для выпаривания растворов, прокаливания и других операций применяют фарфоровые чашки и фарфоровые тигли различных размеров. Упаривание растворов или выпаривание их досуха проводят на песочных банях под тягой.

Шпатели из стекла или стали применяют для добавления твердых реактивов к анализируемым растворам.

Капельницы с пипетками, необходимые для хране-

ния растворов реактивов, а также небольшие склянки с твердыми реактивами обычно располагают в общем штативе в определенном порядке, при каждом штативе должен быть список, соответствующий их расположению в штативе. Разбавленные растворы кислот и оснований находятся в капельницах в отдельном штативе. Концентрированные растворы кислот и аммиака помещают в капельницах под тягу.

Качественные пробирочные реакции. В пробирках проводят реакции идентификации веществ, связанные с образованием осадков, появлением, исчезновением или изменением окраски, а также реакции осаждения для разделения ионов.

В пробирку с помощью капиллярной пипетки вносят 2—3 капли анализируемого раствора и затем по каплям пипеткой, находящейся в капельнице с раствором реактива, добавляют раствор реактива в нужном количестве. При необходимости реактив может быть внесен в твердом состоянии с помощью шпателя или стеклянной лопаточки. При выполнении реакции нельзя касаться пипеткой из капельницы стенок пробирки, а также класть пипетку на стол во избежание загрязнения реактива. Если же это произошло, пипетку следует тщательно вымыть и поместить в капельницу с реактивом. Для каждого реактива следует применять отдельную пипетку. Растворы перемешивают в пробирке стеклянной палочкой или слегка постукивая указательным пальцем правой руки по нижней части пробирки. Совершенно недопустимо закрывать пробирку пальцем и встряхивать ее в таком виде, при этом можно не только внести какое-либо загрязнение в содержимое пробирки, но и повредить кожу пальца, получить ожог и т. д.

При проведении качественных реакций большое значение имеет регулирование и поддержание определенных значений pH. Для определения pH раствора наносят стеклянной палочкой каплю анализируемого раствора на универсальную индикаторную бумагу и сравнивают появившуюся окраску с цветной шкалой. В зависимости от необходимого значения pH в анализируемый раствор по каплям при перемешивании вносят раствор кислоты, основания, гидролизующейся соли, буферный раствор и другие компоненты, контролирующая значение pH.

Качественные реакции часто необходимо проводить при повышенной температуре. Нагревание пробирок с растворами или с растворами и осадками нельзя проводить непосредственно в пламени газовой горелки (во избежание «выброса» содержимого пробирки). Для нагревания пробирку с содержимым помещают в водяную баню, снабженную специальным приспособлением для поддержания в ней постоянного уровня воды. Водяную баню нагревают на асбестовой сетке на небольшом пламени газовой горелки до слабого кипения

воды. Водяной баней может служить также химический стакан вместимостью 100—150 мл, на три четверти наполненный водой.

Капельные реакции. Капельные реакции проводят на фильтровальной или хроматографической бумаге, фарфоровых пластинках с углублениями, стеклянных пластинках или часовых стеклах.

Для проведения капельных реакций применяют рыхлую, относительно толстую бумагу в виде полосок шириной 1—3 см, которые хранят в закрытых коробках или банках. Конец капиллярной пипетки погружают в анализируемый раствор и дают жидкости подняться в пипетку за счет действия капиллярных сил (с кончика капилляра не должна свисать капля жидкости). Держа пипетку вертикально, кончик ее прижимают к полоске бумаги и выжидают, пока на бумаге не образуется влажное пятно. В центр образовавшегося пятна аналогичным образом помещают каплю раствора реактива, при этом образуется окрашенное пятно или осадок. Чтобы не загрязнять реактив в капельнице, прежде чем поместить пипетку обратно в капельницу, нужно прикоснуться ее концом к чистой поверхности бумаги. В некоторых случаях на бумагу сначала помещают каплю реактива, а потом каплю анализируемого раствора, иногда применяют бумагу, заранее пропитанную раствором реактива и высушенную.

Капельные реакции на бумаге можно применять и для проведения реакций отделения с последующим обнаружением отдельных ионов. Это достигается подбором соответствующих реактивов и применением некоторых приемов, позволяющих сосредоточить искомые ионы в центре или периферии пятна.

Пример. Для идентификации ионов серебра реакцией с K_2CrO_4 в присутствии ряда других ионов [свинца, ртути (I), меди (II), стронция], также образующих цветные осадки с хромат-ионами, на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора хромата калия, затем каплю анализируемого раствора — появляется цветное пятно. При введении в центр пятна капли раствора аммиака хромат серебра растворяется с образованием аммиаката и передвигается к периферии пятна. Нерастворимый в аммиаке хромат свинца задерживается в центре. При смачивании всего пятна уксусной кислотой появляется буро-красное пятно хромата серебра вследствие разрушения аммиаката, а в центре — желтое пятно хромата свинца. Хроматы других элементов (кроме хромата бария) растворимы в уксусной кислоте, поэтому их окраска исчезает.

При выполнении капельных реакций на фарфоровых пластинках каплю анализируемого раствора смешивают с каплей реактива в углублении фарфоровой пластинки, капли растворов наносят при помощи капиллярных пипеток. Чувствительность капельных реакций на бумаге больше, чем при выполнении реакций на пластинках, так как бумага

имеет развитую поверхность и адсорбирует растворенные вещества. На часовых стеклах и стеклянных пластинках, как правило, выполняют бесцветные капельные реакции, сопровождающиеся образованием осадков.

Микрористаллоскопические реакции. Для идентификации некоторых катионов и анионов применяют реакции с образованием соединений, имеющих характерную структуру и форму кристаллов. Реакции проводят на предметных стеклах, образующиеся кристаллы изучают под микроскопом (увеличение в 50—250 раз). Такие реакции называют микрористаллоскопическими.

На предметное стекло с помощью капиллярной пипетки наносят каплю анализируемого раствора, рядом наносят каплю реактива, соединяют их каналом с помощью стеклянной палочки и, если надо, подсушивают на асбестовой сетке, находящейся на электронагревательном приборе (электролампа с кожухом) до появления сухого ободка вокруг капель. После охлаждения предметное стекло помещают на предметный столик под объектив микроскопа и наблюдают форму кристаллов. Реактив может быть внесен также непосредственно в каплю анализируемого раствора в твердом или жидком состоянии, способ внесения реактива указан в конкретных методиках анализа, так как от способа внесения реактива зависит скорость роста кристаллов и, следовательно, их размеры и форма.

Под микроскопом необходимо осматривать всю каплю как в центре, так и по краям. Как правило, первые кристаллы обычно появляются по краям капли, так как образующийся по краю капли поясок сухого вещества служит затравкой, которая и вызывает кристаллизацию. Образование кристаллов происходит во времени.

При работе с микроскопом необходимо соблюдать следующие правила.

1. Нельзя помещать на столик микроскопа мокрое или загрязненное предметное стекло. Предметные стекла, применяемые для выполнения реакций, должны быть чистыми, сухими, на поверхности их не должно быть жирных пятен, вытирать предметные стекла после мытья рекомендуется фильтровальной бумагой. Брать их следует только за края.

2. При опускании тубуса микроскопа необходимо следить за тем, чтобы объектив не коснулся исследуемой капли. Если объектив коснулся капли, необходимо протереть его влажной мягкой тряпочкой, а затем вытереть досуха.

Идентификация газообразных продуктов реакции. Для идентификации газов, выделяющихся при реакциях (NH_3 , CO_2 , SO_2 и др.), используют специальные приборы. Наиболее простым прибором является двухколенная пробирка. В одно

колени прибора вносят небольшое количество сухого анализируемого вещества или несколько капель его раствора и прибавляют к нему несколько капель реактива, вызывающего выделение газа. В другое колено прибора предварительно помещают несколько капель реактива для идентификации газа. Прибор быстро закрывают пробкой. Выделяющийся газ, соприкасаясь с реактивом, вызывает помутнение реактива или изменение его окраски. Идентификацию газов можно проводить в так называемой «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол. В этом случае несколько капель анализируемого раствора (или сухого анализируемого вещества) и реактива помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором реактива, изменяющим окраску при взаимодействии с выделяющимся газом. При необходимости «газовую камеру» можно нагреть на водяной бане.

Для идентификации газов можно применять также пробирки, в пробки которых вставлены пипетки с каплей реактива, реагирующего на выделяющийся газ; воронки с листком фильтровальной бумаги, смоченной реактивом, дающим цветную реакцию с выделяющимся газом, и другие приспособления.

Разделение смесей осаждением — одна из важнейших операций как качественного, так и количественного анализа. Реакции осаждения, применяемые для разделения смесей ионов, должны удовлетворять главному требованию: практически полностью переводить в осадок одни ионы, тогда как другие должны оставаться в растворе (полнота осаждения).

Разделение осаждением проводят в конических (центрифужных) пробирках. В пробирку с помощью пипетки вносят несколько капель анализируемого раствора и медленно, по каплям, при перемешивании стеклянной палочкой добавляют раствор реактива до образования устойчивого осадка. Обычно добавляют некоторый избыток реактива-осадителя, так как растворимость осадка при этом уменьшается, однако следует помнить, что некоторые осадки могут раствориться в избытке реактива вследствие образования комплексных соединений. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане до тех пор, пока осадок не осядет на дне пробирки, а раствор над осадком не будет прозрачным. После этого проверяют полноту осаждения, прибавляя каплю реактива-осадителя к прозрачному раствору над осадком, стараясь не взмучивать осадок. Если прибавленная капля не вызывает помутнения раствора, можно считать, что полнота осаждения

достигнута. В противном случае добавление осадителя и нагревание повторяют, как описано выше, до достижения полноты осаждения. В некоторых случаях раствор после осаждения остается мутным (образованне коллоидных растворов), при этом необходимо добавить несколько капель раствора электролита-коагулятора. Для отделения осадка от раствора в полумикрометоде химического анализа применяют центрифугирование и реже — фильтрование.

Центрифугирование. Для центрифугирования обычно используют электрические или, реже, ручные центрифуги.

Коническую пробирку с раствором и осадком после нагревания на водяной бане и охлаждения помещают в одну из гильз центрифуги, в противоположную гильзу для равновесия помещают пробирку с водой, центрифугу приводят в действие и центрифугируют в течение 1—2 мин. Под действием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор — центрифугат. По окончании центрифугирования центрифугу останавливают, открывают крышку и извлекают пробирки. Осадок должен находиться в виде плотного слоя на дне пробирки, на стенках пробирки осадка не должно оставаться. Необходимо снова проверить полноту осаждения, как указано выше; если полнота осаждения не достигнута, осаждение и центрифугирование повторяют.

По окончании центрифугирования в центрифугат погружают конец капиллярной пипетки и медленно наклоняют пробирку, при этом пипетка под действием капиллярных сил заполняется жидкостью. Кончик капилляра при этом не должен касаться осадка и взмучивать его, пипетка не должна касаться стенок пробирки. Пипетку вынимают и раствор из нее выпускают в другую пробирку. Таким образом отбирают весь раствор. Если полученный раствор не совсем прозрачен, его центрифугируют и снова отбирают пипеткой.

Фильтрование. Полумикроанализ проводят с небольшими количествами веществ и поэтому, как правило, не применяют фильтрование через бумажный фильтр, вложенный в воронку, фильтрование проводят с помощью прибора для микрофильтрации. Нижний конец капиллярной фильтровальной трубки прибора заполняют мокрой бумажной массой или ватой, разрежение создают при помощи резиновой груши или водоструйного насоса, присоединяя их к трубке. Можно применять также метод фильтрования под давлением, при котором давлением воздуха фильтруемую жидкость продавливают через фильтр в пробирку. Фильтрование проводят в тех случаях, когда центрифугированием не удается полностью разделить раствор и осадок.

Осадок всегда удерживает на своей поверхности загрязнения и тем больше, чем больше его поверхность и ниже температура. Аморфные осадки загрязнены больше кристаллических.

К осадку, отделенному от центрифугата, небольшим порциями (0,5—1 мл) пипеткой добавляют дистиллированную воду или промывную жидкость, содержащую небольшое количество ионов осадителя или электролита-коагулятора. Хорошо перемешивают стеклянной палочкой, центрифугируют и опять пипеткой отделяют центрифугат от осадка, центрифугат отбрасывают. Промывание повторяют несколько раз, проверяя полноту промывания соответствующей качественной реакцией. Для этого несколько капель центрифугата наносят на часовое стекло и добавляют соответствующий реактив, при отрицательном результате реакции полнота промывания считается достигнутой.

ГЛАВА 9

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

Анализ смеси катионов может быть выполнен различными способами. Выбор варианта анализа зависит от состава анализируемого раствора.

Рассмотрим анализ смеси некоторых катионов (см. табл. 7.1). Анализируемый раствор содержит следующую смесь катионов: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Предлагаемая модельная смесь, содержащая катионы всех групп, является только одним из вариантов смеси и может быть изменена в зависимости от конкретного образца и цели. Принцип систематического анализа остается тот же.

Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора и заключение о вероятном присутствии или отсутствии в нем окрашенных катионов.
2. Определение pH раствора. Каплю анализируемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу и сравнивают окраску с цветной шкалой pH.
3. Обнаружение ионов Fe^{3+} .
К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют 2—3 капли раствора NH_4SCN . Кровяно-красное окрашивание $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ свидетельствует о присутствии Fe^{3+} .

*Выполнение систематического анализа
кислотно-щелочным методом*

1. Осаждение Pb^{2+} и отделение его от остальных катионов в виде хлорида. К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют 2—3 капли 6 М раствора HCl . Выпавший осадок $PbCl_2$ (осадок 1) отделяют от раствора (раствор 1) центрифугированием. Осадок 1 растворяют в кипящей воде и подтверждают в полученном растворе наличие ионов Pb^{2+} реакцией с KI и с K_2CrO_4 .

2. Определение катионов Ca^{2+} в растворе 1 микрокристаллоскопической реакцией. Одну каплю раствора 1 помещают на предметное стекло, прибавляют одну каплю 1 М H_2SO_4 и слегка упаривают до появления сухой каемки. В присутствии ионов Ca^{2+} образуются характерные кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

3. Отделение ионов Ca^{2+} от катионов III и IV групп. К раствору 1 добавляют 3—4 капли 3 М раствора H_2SO_4 , выпавший белый осадок, содержащий $CaSO_4$ и $PbSO_4$, отделяют от раствора (раствор 2) центрифугированием.

4. Отделение катионов III и IV групп от катионов IV и V групп. К раствору 2 добавляют 6 М раствор $NaOH$ до щелочной реакции и затем его избыток. Выпавший осадок (осадок 2), содержащий $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, отделяют центрифугированием от раствора 3, содержащего $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, Ca^{2+} (частично), Na^+ , K^+ .

4а. Обнаружение ионов Al^{3+} . К раствору 3 добавляют постепенно сухой NH_4Cl при перемешивании до появления запаха NH_3 и нагревают на водяной бане. Появление белого осадка $Al(OH)_3$ указывает на наличие ионов Al^{3+} . Отделяют центрифугированием раствор 3а от осадка, осадок $Al(OH)_3$ растворяют в 2 М CH_3COOH и подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином.

4б. Обнаружение ионов Zn^{2+} . К раствору 3а, оставшемуся после отделения $Al(OH)_3$, добавляют 5—6 капель 2 М HCl , сухой CH_3COONa до pH 4—5 (раствор 3б). Каплю этого раствора помещают на предметное стекло, добавляют каплю $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, слегка упаривают до появления сухой каемки и наблюдают под микроскопом характерные кристаллы $Zn[Hg(SCN)_4]$.

5. Разделение катионов IV и V групп. Анализ осадка 2. Осадок, содержащий $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, обрабатывают 5—6 каплями концентрированного раствора $NH_3 \cdot H_2O$, перемешивают, центрифугируют, отделяют раствор 4, содержащий $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, от осадка 3 $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$.

5а. Анализ осадка 3. Растворяют осадок 3 в 2—3 каплях 2 М CH_3COOH и проводят обнаружение ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} .

5б. Обнаружение ионов Mn^{2+} . К 1—2 каплям (не более!) исследуемого раствора добавляют 3—4 капли HNO_3 (1:3), сухой порошок PbO_2 , нагревают на водяной бане. В присутствии Mn^{2+} раствор окрашивается в фиолетово-малиновый цвет.

6. Анализ раствора 4 (V группа). Аммиакат меди — синий, никеля — сине-голубой, кобальта — желтый.

6а. Обнаружение Cu^{2+} . К 3—5 каплям раствора 4 добавляют небольшой избыток 1 М HCl до кислой реакции, металлическое железо (железный гвоздь) и через 5—10 мин наблюдают восстановление ионов Cu^{2+} до свободного металла — образуется красно-бурая губчатая масса на поверхности металлического железа. Подтвердить наличие ионов Cu^{2+} можно, осаждая в уксуснокислой среде $Su_2[Fe(CN)_6]$ красно-коричневого цвета. Ионы Co^{2+} и Ni^{2+} дают с $K_4[Fe(CN)_6]$ осадки зеленого цвета.

6б. Обнаружение Ni^{2+} . К 2—3 каплям раствора 4 добавляют 1—2 капли диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} образуется ярко-розовый осадок. Если в растворе 4 присутствуют ионы Cu^{2+} , то к 2—3 каплям раствора добавляют 2—3 капли 1 М H_2SO_4 до слабокислой реакции $H_2C_4H_4O_6$ для связывания ионов Cu^{2+} , водный раствор NH_3 — до появления запаха и 1—2 капли диметилглиоксима.

6в. Обнаружение Co^{2+} . К 2—3 каплям раствора 4 добавляют 2 М CH_3COOH до слабокислой реакции, сухую соль NH_4SCN , несколько капель пентилового спирта. В присутствии ионов Co^{2+} слой пентилового спирта окрашивается в синий цвет вследствие образования $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

7. Обнаружение катионов Na^+ и K^+ (VI группа). Для обнаружения ионов Na^+ и K^+ необходимо удалить все мешающие катионы. Для этого к одной части (3—4 капли) исследуемого раствора добавляют раствор K_2CO_3 до щелочной реакции, к другой части — раствор Na_2CO_3 . Мешающие катионы осаждаются в виде карбонатов или гидроксидов. После центрифугирования осадки отбрасывают, а в растворе 1 определяют ион Na^+ , в растворе 2 — ион K^+ .

7а. Обнаружение ионов Na^+ — микрокристаллоскопическая реакция с уранилацетатом.

7б. Обнаружение ионов K^+ — микрокристаллоскопическая реакция с $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и образование желтого осадка с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (см. табл. 6.1).

АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

По сравнению с анализом смеси ионов аналитическая задача усложняется, когда необходимо провести анализ неизвестного вещества. Такой анализ может иметь следующие задачи: 1) установить ориентировочно природу вещества (соль, оксид, металл, сплав и т. д.); 2) обнаружить в известном веществе примеси других веществ; 3) установить состав неизвестного вещества.

Рассмотрим последнюю задачу качественного анализа более подробно. В качестве неизвестного вещества при установлении его состава могут быть кислоты, оксиды, соли (средние, кислые, двойные, смешанные, основные), металлы, сплавы, неметаллы, руды, горные породы и др. При установлении качественного состава перечисленных веществ существует общий подход к проведению качественного химического анализа. Анализ неизвестного вещества проводят в две стадии: 1) предварительные испытания; 2) систематический или дробный анализ катионов и анионов.

Предварительные испытания позволяют: 1) получать некоторые ориентировочные указания, полезные при выборе наиболее рационального способа переведения образца в раствор или облегчающие выполнение анализа; 2) установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа или которые изменяются в ходе анализа (например, за счет изменения степени окисления).

Предварительные испытания состоят из следующих операций.

1. Оценка внешнего вида неизвестного вещества, агрегатного состояния, цвета, запаха.

2. Окрашивание несветящегося пламени газовой горелки различными элементами: натрий — желтая, барий — зелено-желтая, калий — фиолетовая, медь, висмут — зеленая, кальций — кирпично-красная, свинец, олово, сурьма, мышьяк — бледно-синяя, стронций — карминово-красная.

3. Нагревание в трубке или фарфоровой чашке (600 °С): а) появление воды, что указывает на присутствие в исследуемом веществе соединений, содержащих кристаллизационную воду, гидроксидов, органических веществ, основных или кислых солей; б) появление белого или цветного налета (возгонка); в) изменение окраски, что характерно для некоторых веществ, у которых с повышением температуры изменяется способность поглощать свет, например оксид

цинка ZnO при нагревании переходит из белой формы в желтую; г) выделение летучих продуктов разложения, что указывает на присутствие некоторых анионов в составе неизвестного вещества: CO₂ — карбонатов, SO₂ — сульфитов и тиосульфатов тяжелых металлов, NO₂ — нитратов и нитритов, Br₂ — бромидов в присутствии окислителей, I₂ — иодидов в присутствии окислителей.

4. Получение окрашенных перлов. При нагревании вещества с тетраборатом натрия (Na₂B₄O₇) или с натрий-аммонийгидрофосфатом (NaNH₄HPO₄) в ушке платиновой или нихромовой проволоки образуется характерно окрашенный перл (стеклообразная бусинка):

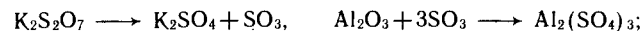
Катион	Cr ³⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
Перл в пламени:			
окислительном	Изумрудно-зеленый	Синий	Зеленый
восстановительном . .	То же	»	»
Катион	Mn ²⁺		Fe ²⁺ , Fe ³⁺
Перл в пламени:			
окислительном	Фиолетовый		Желтый
восстановительном . .	Бесцветный		Зеленый

5. Воздействие серной кислотой. При кислотном разложении серной кислотой выделяются газообразные продукты, которые определяются по цвету или по другой характерной реакции. Таким образом, кислотное разложение используют для определения анионов.

При действии 1 M H₂SO₄ выделяются следующие газы, соответствующие: CO₂ — карбонатам, SO₂ — сульфитам и тиосульфатам, H₂S — сульфидам, HCN — цианидам, NO₂ — нитритам.

При действии концентрированной H₂SO₄ выделяются следующие газы, соответствующие: Cl₂, HCl — хлоридам, NO₂ — нитратам, CrO₂, Cl₂ — бихроматам, хроматам + хлоридам, CO₂, CO — оксалатам, O₂ — пероксидам, оксидам, гидроксидам.

6. Воздействие растворителями. Для перевода твердого вещества в раствор применяют строго последовательное растворение отдельных его частей при комнатной температуре и нагревании в следующих растворах: 1) в H₂O; 2) в CH₃COOH; 3) в разбавленной HCl (2 M); 4) в концентрированной HCl; 5) в разбавленной HCl + H₂O₂; 6) в разбавленной HNO₃, если остаток от 4 окрашен в темный цвет; 7) в HNO₃ + 3HCl (в царской водке), если остаток от 6 черного или красного цвета; 8) в 30%-ом NaOH; 9) в 25%-ом NH₃·H₂O; 10) в насыщенном растворе соды при нагревании (содовая вытяжка); 11) сплавление с кислыми плавнями (K₂S₂O₇ или KHSO₄):



12) сплавление с щелочными плавнями (Na_2CO_3 , $\text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$).

Если для анализа дан раствор, определяют pH раствора и по его значению делают соответствующий вывод. Например, в сильноокислой среде не могут содержаться карбонаты, тиосульфаты, сульфиты, нитриты, средние соли фосфорной и мышьяковистой кислот. Если в растворе содержится только один катион, то по значению pH можно почти однозначно судить об отсутствии следующих катионов: pH 3 — Sb^{3+} , Sb^{V} , Sn^{IV} , Sn^{2+} , Bi^{3+} ; pH 3—5 — Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{IV} ; pH 5—7 — Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; pH 7—9 — Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Mn^{2+} ; pH 9 — Mg^{2+} .

7. Обнаружение окислителей и восстановителей. Окислители обнаруживают действием на анализируемое вещество смеси $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$, восстановители обнаруживают действием смесей $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}^{3+} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

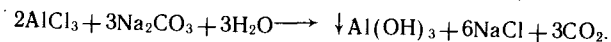
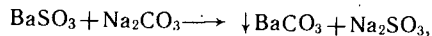
Систематический анализ включает следующие этапы.

1. Обнаружение катионов. После предварительных испытаний и растворения вещества приступают к его анализу, начиная с обнаружения катионов. Это целесообразно, так как наличие некоторых катионов свидетельствует об отсутствии ряда анионов.

Независимо от того, какой метод анализа выбран, сначала открывают ионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Затем проводят систематический анализ катионов. Следует помнить, что если дана двойная соль типа NaKCO_3 , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMgF_3 , необходимо обнаружить два катиона.

2. Обнаружение анионов. Присутствие или отсутствие некоторых анионов устанавливают попутно с открытием катионов. Например, ион PO_4^{3-} открывают перед осаждением катионов III группы сульфидом аммония. Если в растворе отсутствует мышьяк, анионы AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} присутствовать не могут. Анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_2^- обычно устанавливают попутно с открытием катионов по выделению газов при подкислении и в предварительных испытаниях.

Об отсутствии или присутствии тех или иных анионов в исследуемом веществе можно судить по растворимости солей открытых уже катионов. Если в растворе присутствуют катионы тяжелых металлов, их необходимо удалить, чтобы они не мешали открытию анионов. Это достигается кипячением исследуемого вещества с раствором Na_2CO_3 . При этом анионы, входящие в состав неизвестного вещества, переходят в раствор в виде соответствующих солей натрия, катионы же остаются в осадке:



Полученный раствор, называемый «содовой вытяжкой», служит для открытия анионов. Сначала действуют на одну порцию исследуемого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при pH 7, а на другую — $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$, определяя таким образом, к какой аналитической группе принадлежат анионы, и затем проводят соответствующее обнаружение анионов.

В качестве примера разберем анализ индивидуального вещества (соли) неизвестного состава. Требуется установить его химический состав. Дано белое кристаллическое вещество, допустим $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

1. По внешнему виду можно сразу предположить, что в его состав не входят интенсивно окрашенные ионы (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др.).

2. Окрашивание пламени. Пламя не окрашивается в характерные цвета, следовательно, отсутствуют ионы, указанные на с. 226.

3. При нагревании в калильной трубке (тугоплавкой пробирке) выделяются пары воды, конденсирующиеся в капли на холодных стенках трубки. Следовательно, в состав вещества, по-видимому, входит кристаллизационная вода или оно представляет собой основную или кислую соль, кислоту или основание.

4. Анализируемое вещество не образует окрашенных перлов.

5. Воздействие серной кислотой. При действии разбавленной серной кислоты вещество растворяется, при этом не наблюдается каких-либо изменений (выделение газа и т. д.). Следовательно, анализируемое вещество не является карбонатом, гидрокарбонатом, сульфидом.

6. Растворение вещества. Исследуемое соединение растворяется в воде.

7. Определение pH раствора. Водный раствор исследуемого вещества имеет $\text{pH} < 7$, следовательно, вещество может быть кислотой или солью, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.

8. Обнаружение окислителей и восстановителей. В двух пробирках с $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ соответственно при добавлении анализируемого вещества изменений не происходит. Следовательно, окислители и восстановители отсутствуют.

9. Обнаружение катионов. В отдельных пробах раствора проводят реакции обнаружения ионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , рекомендованными ранее реакциями. Указанные ионы не обнаружены.

К части водного раствора исследуемого вещества по каплям добавляют раствор NaOH . Выпадает белый осадок, который растворяется при дальнейшем добавлении NaOH .

Можно предположить присутствие Zn^{2+} или Al^{3+} .

К новой порции водного раствора вещества по каплям добавляют разбавленный раствор NH_3 . Выпадает белый осадок, нерастворимый в избытке $NH_3 \cdot H_2O$. Можно предположить наличие Al^{3+} . Подтверждают наличие ионов Al^{3+} реакцией с ализарином из новой порции раствора.

10. Обнаружение анионов. К водному раствору соли алюминия добавляют раствор $AgNO_3$. Осадка не образуется, следовательно, отсутствуют анионы I группы. При добавлении к новой порции раствора нитрата бария выпадает белый осадок, нерастворяющийся при добавлении к нему HCl . Следовательно, в растворе присутствуют SO_4^{2-} -ионы.

Из приведенных исследований делают вывод, что дана соль $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, что согласуется с предварительными испытаниями и с обнаружением катионов и анионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое аналитическая реакция?
2. Перечислите признаки аналитических реакций.
3. Что такое предел обнаружения?
4. Какие аналитические реакции называют общими, групповыми, селективными и специфическими?
5. Почему нужно соблюдать определенные условия проведения аналитических реакций? Приведите примеры.
6. Что такое дробный и систематический методы анализа?
7. Перечислите систематические методы анализа.
8. Почему анализ неизвестного вещества начинают с предварительных испытаний? Что входит в предварительные испытания?
9. Каким образом реакции гидролиза можно использовать при разделении и обнаружении смеси ионов Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ?
10. Приведите примеры использования амфотерности в ходе анализа смеси катионов.
11. С какой целью при осаждении Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} групповым реактивом в сероводородном методе в щелочной раствор необходимо вводить хлорид аммония?
12. При определении каких катионов используют роданидные комплексы? Напишите реакции их получения и объясните условия проведения реакции.
13. Предложите схемы анализа следующих смесей:
1) Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} ; 2) Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^+ ; 3) Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} .
14. Какие существуют классификации анионов?
15. Какие свойства анионов положены в основу их аналитической классификации?
16. Как различить и разделить анионы карбоната и сульфата?
17. Докажите дробным методом анализа, что в смеси Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} присутствуют Co^{2+} и Mn^{2+} .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Методы обнаружения и разделения элементов (практическое руководство)/Под ред. И. П. Алимарины. М.: МГУ, 1984. 206 с.

Пономарев В. Д. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1982. Кн. I. 303 с.

Ляликов Ю. С., Клячко Ю. А. Теоретические основы современного качественного анализа. М.: Химия, 1978. 311 с.

Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1976. Кн. I. 498 с.

Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. М.: Высшая школа, 1971. 217 с.

Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. проф. О. М. Петрухина, М.: Химия, 1987. 245 с.

Анорганикум. Т. 2. М.: Мир, 1984. 632 с.

Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. I. 422 с., Т. 2. 456 с.

Часть третья

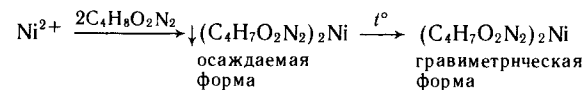
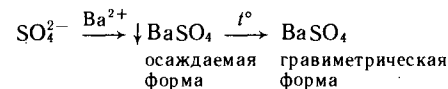
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА II

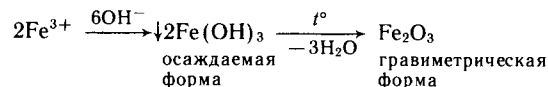
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений точно известного постоянного состава. Гравиметрические определения можно разделить на три группы: методы осаждения, отгонки и выделения.

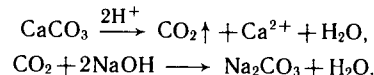
Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого химического соединения, фильтровании, прокаливании (или высушивании) до постоянной массы и последующем определении массы полученного вещества. При этом различают осаждаемую форму (ОФ) — форму, в виде которой определяемое вещество осаждают, и гравиметрическую форму (ГФ) — форму, в виде которой определяемое вещество взвешивают. Гравиметрическая форма может совпадать с осаждаемой формой, например:



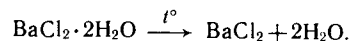
или отличаться от нее:



Методы отгонки основаны на отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямое определение) или массы остатка (косвенное определение). Например, прямое определение CO_2 , выделяющегося при кислотном разложении карбонатов:



Массу диоксида углерода определяют по увеличению массы поглотительной трубки, заполненной асбестом, пропитанном NaOH и CaO . Примером косвенного определения может служить метод определения кристаллизационной воды в неорганических соединениях:



Содержание кристаллизационной воды определяют по разности массы образца до и после прокаливания.

Методы выделения основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества. Этот принцип положен в основу электрогравиметрического метода анализа, в котором определяемый компонент выделяется из раствора в результате электрохимических реакций, протекающих на электродах. Среди гравиметрических методов анализа наиболее широко применяют метод осаждения, который и будет рассмотрен в следующих разделах.

11.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ

11.1.1. Механизм процесса осаждения

В процессе образования осадка различают три основных параллельно протекающих процесса: 1) образование зародышей кристаллов (центров кристаллизации); 2) рост кристаллов; 3) объединение (агрегация) хаотично ориентированных мелких кристаллов.

В начальный момент смешивания реагирующих компонентов раствор, содержащий эти компоненты, пересыщается (если произведение концентраций ионов реагирующих компонентов больше, чем произведение растворимости мало-растворимого продукта их реакции) и образуются мельчайшие частицы осадка — зародыши. Зародыш кристалла — наименьший агрегат атомов, молекул или ионов, который образуется в виде твердой фазы при осаждении и способен к самопроизвольному росту. Образование зародышей в пересыщенном растворе может происходить как самопроизвольно, так и при введении в раствор твердых частиц осадка (или частиц другой природы), которые могут служить центром образования зародышей. Нерастворимые частицы, содержащиеся в реактивах и растворителе, также являются центром образования зародышей. Время с момента смешивания растворов реагирующих веществ до появления зародышей называют индукционным периодом, продолжительность его зависит от концентрации реагирующих веществ, а также от природы осадка. Так, при осаждении творожистого осадка хлорида серебра индукционный период незначителен, а при осаждении кристаллических осадков — достаточно велик.

Рост кристаллов происходит за счет диффузии ионов к поверхности растущего кристалла и осаждения этих ионов на его поверхности и определяется не только диффузионными процессами, но и структурой растущих кристаллов, дефектами кристаллической решетки, внедрением в нее различных ионов и т. д.

Число и размер частиц осадка зависят от соотношения скорости образования зародышей кристаллов и скорости роста кристаллов. Если скорость образования зародышей кристаллов мала по сравнению со скоростью роста кристаллов, образуется небольшое число крупных частиц — осадок крупнокристаллический, при обратном соотношении скоростей получается мелкодисперсный осадок, состоящий из большого числа мелких частиц. Скорости обоих процессов зависят от относительного пересыщения раствора, которое определяется выражением

$$\text{Относительное пересыщение} = (C - S) / S, \quad (11.1)$$

где C — концентрация осаждаемого вещества в растворе, получаемая в момент внесения осадителя; S — растворимость.

Установлено, что с увеличением относительного пересыщения скорость образования зародышей кристаллов возрастает по экспоненциальному закону, а скорость роста кристаллов — прямо пропорционально (рис. 11.1). Как видно из рис. 11.1, при низком относительном пересыщении преимущественно происходит рост кристаллов. С увеличением пере-

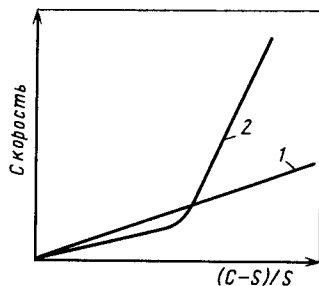


Рис. 11.1. Влияние относительного пересыщения на процесс осаждения:

1 — рост кристаллов; 2 — образование зародышей

сыщения раствора (уменьшением растворимости осаждаемого вещества) процесс зародышеобразования практически подавляет процесс роста кристаллов, образуется мелкодисперсный осадок, а в случае осаждения веществ с малыми значениями произведения растворимости образуются аморфные осадки и коллоидные растворы (коллоиды), состоящие из диспергированных в растворе твердых частиц осаждаемого вещества размером 10^{-5} — 10^{-7} см. Коллоидные частицы несут положительный или отрицательный заряды, наличие которых обусловлено адсорбцией катионов или анионов на поверхности коллоидных частиц.

В соответствии с правилом адсорбции (см. разд. 11.1.3), на поверхности коллоидной частицы в процессе ее образования в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав малорастворимого соединения. Например, при добавлении к раствору хлорида натрия избытка осадителя — нитрата серебра — образовавшиеся частицы хлорида серебра становятся положительно заряженными вследствие адсорбции на них ионов серебра (первичный адсорбционный слой). Под действием электростатических сил вокруг заряженных частиц образуется слой противоионов (в данном случае нитрат-ионов), часть которых прочно связана с первичным адсорбционным слоем, а часть находится в диффузном слое. Заряд коллоидной частицы определяется разностью зарядов первичного адсорбционного слоя и слоя противоионов, прочно связанного с ним.

Благодаря наличию двойного электрического слоя (первичного адсорбционного слоя и противоионов) коллоидные частицы отталкиваются друг от друга.

Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты, которые можно осадить, называют коагуляцией. Чем выше концентрация и заряд ионов электролита (ионная сила раствора), тем меньше радиус диффузного слоя противоионов и тем менее устойчива коллоидная система. Поэтому процессу коагуляции способствует добавление

электролитов-коагуляторов, ионы которых являются противоионами по отношению к заряженной коллоидной частице, а также нагревание. В качестве таких электролитов обычно используют соли аммония или летучие кислоты, которые разрушаются в дальнейшем при переводе осадка в гравиметрическую форму и не загрязняют его. При коагуляции гидрофобных коллоидов (т. е. имеющих незначительное сродство к воде) образуются творожистые осадки, например AgCl и другие, при коагуляции гидрофильных коллоидов (т. е. имеющих высокое сродство к воде) образуются студенистые аморфные осадки, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.

Из выражения (11.1) следует, что относительное пересыщение тем больше, чем больше C и меньше S . Таким образом, регулировать число и размеры частиц осадков можно, изменяя эти величины. Для получения, например, крупнокристаллического осадка необходимо увеличить S или уменьшить C . Увеличить растворимость S можно, повысив температуру или увеличив ионную силу раствора; уменьшить концентрацию C можно, разбавив раствор или медленно добавляя осадитель по каплям при перемешивании.

При стоянии (или при нагревании) кристаллического осадка в контакте с маточным раствором происходит процесс старения (созревания) осадка. При этом различают рекристаллизацию, «созревание» по Оствальду, термическое и химическое старение. В процессе рекристаллизации происходит непрерывный переход ионов из кристаллической решетки осадка в раствор и обратно, при этом также уменьшается количество адсорбируемых посторонних ионов, происходит «самоочистка» осадка. Скорость рекристаллизации увеличивается с ростом температуры. «Созревание» по Оствальду заключается в растворении мелких кристаллов и упорядочении роста больших кристаллов. Термическое старение — упорядочение роста кристаллов под действием температуры. Химическое старение характерно для гидратов солей, например осадок оксалата кальция выпадает в виде смеси ди- и тригидрата, которые при повышении температуры переходят в моногидрат, при этом осадок самоочищается. В результате процесса старения образуется более чистый, крупнокристаллический, лучше фильтрующийся осадок с кристаллами более правильной формы.

Осадок (форма осаждения), используемый в гравиметрическом анализе, должен удовлетворять следующим основным требованиям: 1) обладать малой растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/л); 2) быть химически чистым, примеси должны легко удаляться в процессе последующих операций (фильтрования, промывания, высушивания, перевода в

гравиметрическую форму); 3) образовываться в форме, удобной для последующих операций.

11.1.2. Растворимость осадков

Влияние ионной силы раствора. В аналитической практике образование и растворение осадка всегда происходит в присутствии посторонних электролитов. Так, при взаимодействии, например, растворов, содержащих стехиометрические количества BaCl_2 и Na_2SO_4 , в системе наряду с образовавшимся BaSO_4 и одноименными с осадком ионами Ba^{2+} и SO_4^{2-} будут находиться разноименные с осадком ионы Na^+ и Cl^- . Нахождение в растворе электролита, содержащего разноименные с осадком ионы, увеличивает ионную силу раствора I . При этом существенное влияние оказывают как концентрация ионов, находящихся в растворе, так и их заряд:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2,$$

где C_i — молярная концентрация i -го иона; Z — заряд i -го иона.

В соответствии с уравнением Дебая — Хюккеля (см. разд. 2.1), с увеличением ионной силы уменьшаются коэффициенты активности ионов. Рассмотрим осадок типа $M_m\text{An}_n$. Поскольку $\text{PP}_{M_m\text{An}_n} = \gamma_{M^{n+}}^m [M^{n+}]^m \gamma_{\text{An}^{m-}}^n [\text{An}^{m-}]^n$ — величина постоянная, то при уменьшении коэффициентов активности ионов равновесные концентрации ионов $[M^{n+}]^m$ и $[\text{An}^{m-}]^n$ увеличиваются, растворимость осадков возрастает.

Таким образом, введение в насыщенный раствор малорастворимого вещества раствора электролита, не содержащего одноименных с малорастворимым веществом ионов, вызывает увеличение растворимости малорастворимого вещества (осадка). Поскольку вводимые электролиты обычно представляют собой хорошо растворимые соли (KCl , NaCl , NaNO_3 и др.), данное явление иногда называют солевым эффектом. Растворимость осадка при этом возрастает с увеличением концентрации вводимого электролита; растворимость осадков, содержащих многозарядные ионы, изменяется более резко, чем в случае однозарядных (рис. 11.2). Как видно из рис. 11.2, при увеличении концентрации KNO_3 от 0 до 0,02 M растворимость BaSO_4 возрастает примерно в 2 раза, а растворимость AgCl — примерно в 1,2 раза. Таким образом, в присутствии посторонних электролитов ($I > 0$), но в отсутствие конкурирующих реакций (при $\alpha_{M^{n+}}^m$ и $\alpha_{\text{An}^{m-}}^n = 1$) растворимость рассчитывают по формуле

$$S_{M_m\text{An}_n} = \sqrt[m+n]{\text{PP}_{M_m\text{An}_n} / (m^m n^n \gamma_M^m \gamma_{\text{An}}^n)}. \quad (11.2)$$

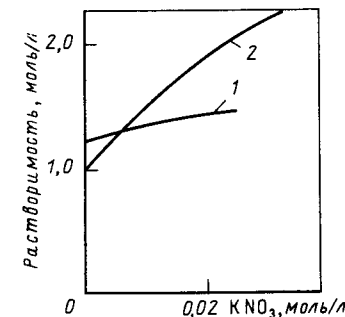


Рис. 11.2. Влияние концентрации KNO_3 на растворимость некоторых солей:

1 — AgCl ; 2 — BaSO_4

Пример 1. Рассчитать растворимость AgCl : а) в воде при 25 °С; б) в присутствии 0,005 M раствора KNO_3 (данные из Приложения 1)

а) $I = 0$

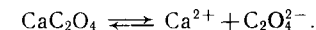
$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

б) $I = 0,005$; $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,92$; $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,92$ (данные из [11, с. 83]).

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}} / (\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})} =$$

$$= \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} / (0,92 \cdot 0,92)} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Влияние одноименных ионов. Введение в раствор одноименных с осадком ионов приводит к сдвигу равновесия и, соответственно, к уменьшению растворимости осадка. Например, для осаждения Ca^{2+} в виде оксалата к раствору соли кальция приливают раствор оксалата аммония. При добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в количестве, эквивалентном количеству ионов кальция, образуется осадок CaC_2O_4 и устанавливается равновесие



$$\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Тогда растворимость CaC_2O_4 , рассчитанная по формуле (11.2), будет равна

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\text{PP}} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

При добавлении избытка оксалата аммония в растворе будет находиться избыток оксалат-ионов и произведение растворимости оксалата кальция

$$\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{приб}}).$$

Так как присутствие оксалата аммония подавляет диссоциацию оксалата кальция, концентрацией оксалат-ионов, образующихся в результате диссоциации оксалата кальция, можно пренебречь, тогда

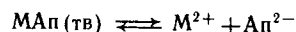
$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{проб}}, \\ S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} &= [\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{проб}}. \end{aligned}$$

Если притить, например, 0,01 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, то

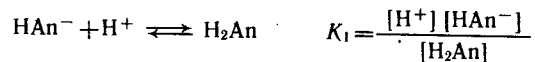
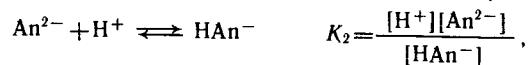
$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9} / 10^{-2} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следует отметить, что в некоторых случаях при введении в раствор избыточного количества ионов, одноименных с осадком, растворимость осадка может увеличиться вследствие образования растворимых комплексов. Так, AgCl в присутствии хлорид-ионов образует комплексы состава AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и т. д. Кроме того, с увеличением концентрации вводимого электролита возрастает ионная сила раствора и растворимость увеличивается.

Влияние рН среды. Если осадок представляет собой соль слабой, например двухосновной, кислоты, то при добавлении более сильной кислоты анионы осадка, находящиеся в растворе, будут взаимодействовать с ионами водорода с образованием слабой кислоты. При этом равновесие



сдвигается вправо за счет протекания реакций:



и растворимость осадка увеличивается. С учетом концентраций всех форм, в которых кислота H_2An присутствует в растворе,

$$C_{\text{An}^{2-}} = [\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{H}_2\text{An}]$$

растворимость осадка, представляющего собой соль слабой двухосновной кислоты (бинарный электролит), рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} S_{\text{MAn}} = [\text{M}^{2+}] &= \sqrt{\text{ПР}_{\text{MAn}} \alpha_{\text{An}^{2-}}} = \\ &= \sqrt{\text{ПР}_{\text{MAn}} (1 + ([\text{H}^+]/K_2) + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))}, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где

$$\alpha_{\text{An}^{2-}} = \frac{C_{\text{An}^{2-}}}{[\text{An}^{2-}]} = \frac{[\text{An}^{2-}] + ([\text{H}^+][\text{An}^{2-}]/K_2) + [\text{H}^+]^2[\text{An}^{2-}]/(K_1 K_2)}{[\text{An}^{2-}]}$$

Для соли слабой трехосновной кислоты H_3An (бинарный электролит) соответственно:

$$\begin{aligned} S_{\text{MAn}} &= [\text{M}^{3+}] = \\ &= \sqrt{\text{ПР}_{\text{MAn}} (1 + [\text{H}^+]/K_3 + \{[\text{H}^+]^2/(K_2 K_3)\} + \{[\text{H}^+]^3/(K_1 K_2 K_3)\})}, \end{aligned} \quad (11.4)$$

где K_1 , K_2 , K_3 — ступенчатые константы диссоциации кислоты. (См. также разд. 2.1.)

Таким образом, в кислой среде растворимость осадка, представляющего собой соль слабой кислоты, тем больше, чем больше его произведение растворимости, чем больше концентрация ионов водорода (ниже рН) и чем меньше константа диссоциации кислоты, анионы которой входят в состав осадка. Так, $\text{ПР}_{\text{CaCrO}_4} = 7,1 \cdot 10^{-4} > \text{ПР}_{\text{SrCrO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-5} > \text{ПР}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$, поэтому CaCrO_4 растворим даже в воде, SrCrO_4 растворим в уксусной кислоте, BaCrO_4 растворим только в минеральных кислотах. $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 3,8 \cdot 10^{-9}$; $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} < K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,6 \cdot 10^{-2} > K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, поэтому карбонат кальция растворим в уксусной кислоте, оксалат кальция — нерастворим, а растворяется в минеральных кислотах. Если осадок представляет собой соль сильной кислоты (например, BaSO_4 , Vil_3), то при увеличении кислотности среды его растворимость практически не изменяется.

Пример 2. Рассчитать растворимость CaC_2O_4 в 0,01 М растворе HCl .

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}, \quad K_{A_1} = 5,6 \cdot 10^{-2}, \quad K_{A_2} = 5,4 \cdot 10^{-5},$$

$$\begin{aligned} S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} &= \sqrt{\text{ПР}_{\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4} (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))} = \\ &= \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} (1 + 10^{-2}/(5,4 \cdot 10^{-5}) + 10^{-4}/(5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}))} = \\ &= 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Влияние комплексообразующих реагентов. При введении в систему раствор — осадок соединений, образующих устойчивые комплексы с катионами малорастворимого электролита, растворимость осадка увеличивается. Если лиганд L образует комплексы, например, с катионом M^* , то катион может присутствовать в растворе в нескольких формах: M , ML , ML_2 , ..., ML_n . С учетом концентраций всех форм, в ко-

* Заряды ионов для простоты опущены.

торых катион M присутствует в растворе:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

растворимость осадка (бинарный электролит) рассчитывают по формуле:

$$S_{MA_n} = [A_n] = \sqrt{\text{PP}_{MA_n} \alpha_M} = \sqrt{\text{PP}_{MA_n} (1 + K_1 [L] + K_2 [L]^2 + \dots + K_n [L]^n)}, \quad (11.5)$$

где $\alpha_M = C_M / [M]$; K_1, K_2, \dots, K_n — ступенчатые константы устойчивости комплексов.

Пример 3. Вычислить растворимость AgBr в 0,1 М водном растворе аммиака. $\text{PP}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 2,1 \cdot 10^3$; $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,7 \cdot 10^7$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (данные из Приложений 1 и 3).

$$S_{\text{AgBr}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgBr}} (1 + K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} [\text{NH}_3] + K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} [\text{NH}_3]^2)} = \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13} (1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} + 1,7 \cdot 10^7 \cdot 1,69 \cdot 10^{-6})} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В заключение следует отметить, что на растворимость осадков помимо перечисленных выше факторов также оказывают влияние: 1) температура; 2) применяемый растворитель (растворимость большинства неорганических соединений в органических растворителях меньше, чем в воде; 3) конкурирующие окислительно-восстановительные реакции.

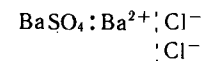
Таким образом, для удовлетворения основного требования, предъявляемого к осадку в гравиметрическом анализе, — его малой растворимости — необходимо вести осаждение в присутствии одноименных ионов (добавляя избыток осадителя, обычно полтора-двакратный), при строго определенном рН среды, в отсутствие мешающих комплексообразующих реагентов, окислителей или восстановителей и т. д., необходимо контролировать температуру, при которой проводится осаждение.

11.1.3. Загрязнение осадков

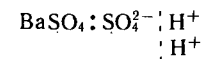
Основной причиной, вызывающей загрязнение осадков, является соосаждение. Соосаждением называют одновременное осаждение растворимого компонента с макрокомпонентом (осадком) из одного и того же раствора путем адсорбции, окклюзии, образования смешанных кристаллов или механического захвата частиц других фаз. Осадки при этом загряз-

нены веществами, произведение растворимости для которых не достигается.

Адсорбция — увеличение поверхностной концентрации растворенных веществ на границе раздела фаз. В соответствии с правилом адсорбции на поверхности осадка в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки осадка и находящиеся в избытке (первичная адсорбция). При этом поверхность осадка приобретает положительный или отрицательный заряд, в зависимости от того, какие ионы в растворе находятся в избытке. Под действием заряда к поверхности осадка притягиваются противоионы, которые удерживаются слабее первично адсорбированных ионов. При осаждении, например, сульфат-ионов действием избытка раствора хлорида бария первично адсорбированными на поверхности BaSO_4 ионами после полного осаждения осадка являются ионы бария, противоионами — хлорид-ионы:



При осаждении ионов бария действием избытка H_2SO_4 первично адсорбированными ионами являются SO_4^{2-} , противоионами — H^+ :



Адсорбируемость ионов на поверхности осадка зависит также от концентрации ионов, находящихся в растворе, от заряда ионов (многозарядные адсорбируются легче однозарядных) и от их размера (при прочих равных условиях в первую очередь адсорбируются ионы, имеющие примерно тот же размер, что и ионы, входящие в состав кристаллической решетки осадка). Количество адсорбированных на поверхности осадка ионов тем больше, чем больше его поверхность, поэтому к адсорбции более склонны осадки с развитой поверхностью, т. е. аморфные. Для предотвращения явления адсорбции осаждение как аморфных, так и кристаллических осадков проводят в условиях, позволяющих получить осадки с наименьшей поверхностью (см. ниже табл. 11.2); повышение температуры также способствует уменьшению адсорбции, так как адсорбция — экзотермический процесс. Количество адсорбированных примесей можно уменьшить при промывании осадков на фильтре водой или промывной жидкостью, а также в случае кристаллических осадков в процессе их старения.

Окклюзия — процесс включения посторонних веществ внутрь осадков в ходе их образования. Окклюзия характерна

для кристаллических осадков и наблюдается при быстром росте кристаллов, когда часть противоионов, адсорбированных на поверхности растущего кристалла, остается внутри кристалла. Так, при осаждении сульфат-ионов из раствора Na_2SO_4 действием хлорида бария в процессе образования BaSO_4 на его поверхности адсорбируются находящиеся в избытке сульфат-ионы, противоионами являются ионы натрия. При добавлении избытка осадителя ионы натрия вытесняются ионами бария, но при быстром росте кристаллов ионы натрия вытесняются не полностью и внутри кристаллов появляются включения Na_2SO_4 . Окклюдируемые примеси не удаляются промыванием, но окклюзию можно уменьшить путем переосаждения осадка, а также в процессе его старения. Степень окклюзии в процессе осаждения можно уменьшить медленным добавлением осадителя по каплям, при перемешивании.

Смешанные кристаллы — кристаллы, содержащие второй компонент, внедряющийся в решетку основного кристалла и распределенный в этой решетке. Например, Ba^{2+} и Pb^{2+} имеют одинаковые заряды и близкие ионные радиусы ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,135$ нм; $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,120$ нм), поэтому Pb^{2+} изоморфно замещает Ba^{2+} в кристаллической решетке BaSO_4 при его осаждении, и образуются смешанные кристаллы $m\text{BaSO}_4 \times n\text{PbSO}_4$. При осаждении BaSO_4 в присутствии CrO_4^{2-} ($\text{pH} < 7$) или MnO_4 образуется осадок, окрашенный в желтый или, соответственно, в розовый цвет вследствие частичного замещения сульфат-ионов в кристаллической решетке осадка хромат- или, соответственно, перманганат-ионами. Образование смешанных кристаллов сульфата бария с нитратами объясняется мешающим действием нитратов при осаждении BaSO_4 . Предотвратить образование смешанных кристаллов можно, удалив мешающие ионы до осаждения.

Механический захват — процесс случайного включения относительно малых количеств других фаз (например, воды, частиц пыли, раствора и др.) внутрь осадка в ходе его образования. Механический захват обусловлен, например, несовершенством кристаллической решетки осадка, наличием в ней пустот и трещин при быстром росте кристаллов. Для уменьшения механического захвата необходимо осаждавать кристаллические осадки из разбавленных растворов, добавляя осадитель медленно по каплям, при перемешивании. Переосаждение, а также старение кристаллических осадков тоже способствует устранению механического захвата примесей.

Причиной загрязнения осадков может служить также последующее осаждение, в ходе которого на поверхности ранее выделенного осадка осаждается химически отличающаяся

от него форма соединения, обычно, хотя и необязательно, содержащего ион, одноименный с осадком. Так, при отделении Ca^{2+} от Mg^{2+} действием оксалата можно превысить $\text{PR}_{\text{MgC}_2\text{O}_4}$, но осадок его не выпадет. Только после осаждения CaC_2O_4 медленно выпадает осадок MgC_2O_4 ($\text{PR}_{\text{MgC}_2\text{O}_4} = 8,5 \cdot 10^{-5}$; $\text{PR}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$). В этом случае для получения чистого CaC_2O_4 необходимо провести переосаждение осадка.

Таким образом, условия осаждения кристаллических или аморфных осадков, выбираемые в каждом конкретном случае, должны способствовать получению химически чистых осадков.

11.1.4. Выбор осадителя

При выборе осадителя в гравиметрическом анализе руководствуются следующими основными положениями.

1. Осадитель должен селективно реагировать с определяемым компонентом с образованием наименее растворимого соединения. Например, из двух осадителей SrCl_2 и BaCl_2 для осаждения сульфат-ионов предпочтительно применение BaCl_2 , так как

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{\text{IP}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = \\ = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} < S_{\text{SrSO}_4} = \sqrt{\text{IP}_{\text{SrSO}_4}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = \\ = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

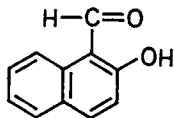
2. Ионы осадителя, разноименные с ионами образующегося осадка, должны легко удаляться с поверхности осадка в ходе последующих операций (промывания осадка на фильтре, перевода в гравиметрическую форму). Например, из двух осадителей NaOH и NH_4OH для осаждения Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ предпочтительно применение NH_4OH , так как NH_4^+ -ионы легко удаляются при последующем прокаливании осадка.

3. Для осаждения кристаллических и аморфных осадков следует брать количество осадителя примерно в 1,5 раза больше рассчитанного, так как растворимость малорастворимого электролита уменьшается в присутствии одноименных с осадком ионов.

11.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ-ОСАДИТЕЛИ

Некоторые органические реагенты используют в гравиметрии. Органические аналитические реагенты-осадители имеют следующие преимущества по сравнению с неорганическими осадителями.

1. Они способствуют снижению предела обнаружения. Молекулярная масса гравиметрической формы достаточно велика, а доля, вносимая в ее значение определяемым металлом, относительно мала, что приводит к уменьшению гравиметрического фактора * F и, следовательно, к снижению предела обнаружения. Например, при гравиметрическом определении бериллия в виде BeO значение $F_{\text{Be}/\text{BeO}}$ равно 0,3605, а при использовании в качестве осадителя 2-гидроксиафтольного альдегида



осаждающего Be^{2+} в форме зелено-желтого кристаллического осадка, $F_{\text{Be}/\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Be}} = 0,02565$.

2. При осаждении органическими растворителями, регулируя pH, возможно достичь селективного, а иногда и специфического осаждения ионов.

3. Образующиеся осадки негигроскопичны и в тех случаях, когда они имеют определенный стехиометрический состав, после высушивания их можно непосредственно взвешивать.

Органический осадитель всегда добавляют в растворенном состоянии, предпочтительно в виде водного раствора. Плохо растворимые в воде, но обладающие кислотными или основными свойствами органические реагенты используют в виде водных растворов солей щелочных металлов или ацетата. Другие нерастворимые реагенты обычно растворяются в смешивающихся с водой органических растворителях, таких как некоторые спирты и кетоны, диоксан и др.

Органические соединения растворяются в воде, если в состав их молекул входят гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), содержащие атомы с неподеленными электронными парами. Растворение при этом происходит за счет образования этими группами водородных связей с молекулами воды (образование гидратов). Чем менее гидратировано соединение и чем более гидрофобна его молекула, тем менее оно растворимо. Если при взаимодействии органического аналитического реагента, содержащего гидрофильные группы, с неорганическими ионами происходит блокирование

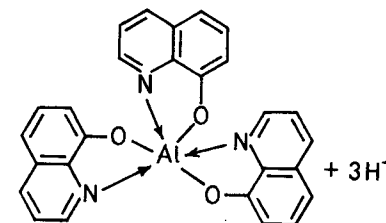
* Гравиметрический фактор представляет собой отношение молекулярной (атомной, ионной) массы определяемого вещества $M(A)$ к молекулярной массе гравиметрической формы $M(a)$ с соответствующими стехиометрическими коэффициентами (m, n):

$$F = mM(A) / nM(a).$$

этих групп, то продукт реакции является малорастворимым соединением. Например, при взаимодействии диметилглиоксима с ионами никеля образуется малорастворимый в воде диметилглиоксимат никеля, в молекуле которого образуются внутримолекулярные водородные связи, что предотвращает гидратацию OH-групп комплекса (см. ниже).

Различаются две группы органических аналитических реагентов-осадителей: 1) реагенты, образующие с неорганическими ионами малорастворимые комплексные соединения неионного характера (хелатообразующие реагенты); 2) реагенты, образующие малорастворимые продукты, в которых связь между неорганическим ионом и реагентом носит ионный характер. Ниже рассмотрены некоторые представители групп органических аналитических реагентов-осадителей.

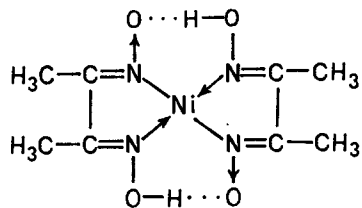
Хелатообразующие реагенты. 8-Гидроксихинолин образует малорастворимые соединения с катионами многих металлов (Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{IV} , Zr^{IV} и др.). Реакция взаимодействия 8-гидроксихинолина, например, с Al^{3+} протекает с получением:



Низкая растворимость гидроксихинолината алюминия обусловлена блокированием гидратирующихся группировок гидроксихинолина. При этом растворимость гидроксихинолинатов трехвалентных металлов, как правило, значительно меньше растворимости гидроксихинолинатов двухвалентных металлов. Это объясняется еще и тем, что ряд атомов двухвалентных металлов для насыщения координационной сферы присоединяют две молекулы воды, играющие роль монодентатных лигандов, с образованием соединений $\text{MOx}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гидроксихинолинатов металлов зависит от pH раствора, поэтому, регулируя pH при их осаждении, можно достичь селективности определения. Например, Al^{3+} можно осадить при pH 4,2, а Mg^{2+} — при pH 9,5.

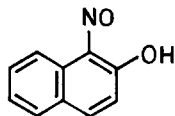
Диметилглиоксим (реактив Чугаева) — один из наиболее селективных органических осадителей. В кислой среде образует малорастворимое соединение только с палладием (II), при pH 11 реагирует с висмутом (III), в аммиачной среде образует розовый осадок диметилглиоксимата никеля (ионы

Fe^{II} при этом образуют соединение, окрашенное в темно-красный цвет):

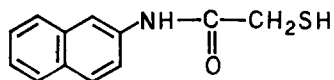


Антралиловая (о-аминобензойная) кислота образует малорастворимые соединения с некоторыми двухвалентными металлами (Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ и др.) состава M(C₇H₆NO₂)₂. Антралиловая кислота не является селективным реагентом. Только хелат меди (II), в отличие от хелатов Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, осаждается при более низком pH.

К группе хелатообразующих органических осадителей относят также α-нитрозо-β-нафтол



и тионалид



Солеобразующие реагенты. Тетрафенилборат натрия NaB(C₆H₅)₄ образует малорастворимые соединения с NH₄⁺ и катионами щелочных металлов (K⁺, Rb⁺, Cs⁺).

Бензидин C₁₂H₁₂N₂ применяют для осаждения сульфатионов в кислой среде в виде соединения C₁₂H₁₂N₂·H₂SO₄. Определению не мешают катионы многих металлов (меди, цинка, алюминия и др.).

Нитрон (1,4-дифенилэнданилодигидротриазол)

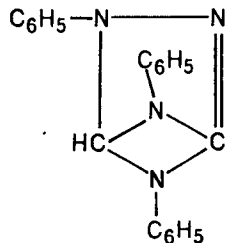


Таблица 11.1. Внешнесферные комплексные соединения, используемые в гравиметрии

Объект определения	Координирующий центр	Внешнесферная частица
P	[Co(en) ₃] ³⁺	HP ₂ O ₇ ³⁻
Pt	[Pt(thur) ₄] ²⁺	[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁻
Cr	[(NH ₃) ₃ CoO ₂ ·Co(NH ₃) ₅] ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻
Ge	[Cd(phen) ₃] ²⁺	[Ge(C ₆ H ₄ O ₂) ₃] ²⁻
Ag	[Co(en) ₂ (SCN) ₂] ⁺	[Ag(SCN) ₂] ⁻
Pd	[Pd(SCN) ₄] ²⁺	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ⁻

Примечание. en — этилендиамин, thur — тиомочевина, phen — 1,10-фенантролин.

в уксуснокислой среде образует малорастворимые осадки с нитрат-, перхлорат- и перренат-ионами. Определению мешают хлораты и нитраты.

11.3. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВНЕШЕСФЕРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Внешнесферные комплексные соединения образуются при присоединении к внутрисферному координационно-насыщенному комплексу электронейтральных или заряженных лигандов. Существуют нейтральные внешнесферные комплексы, относительно мало растворимые в воде (растворимость 10⁻³—10⁻⁵ моль/л), которые используют в качестве форм осаждения в гравиметрическом анализе. В воде внешнесферные комплексы тем менее растворимы, чем крупнее составляющие их фрагменты. При этом определяемый элемент может входить в состав внешнесферного комплекса или в виде внутрисферного комплекса или, реже, в виде внешнесферной частицы. Например, внешнесферная координация органических оснований анионными комплексами элементов позволяет проводить гравиметрическое определение ряда металлов: серебра, золота, кадмия, ртути, цинка и др. В табл. 11.1 приведены примеры использования внешнесферных комплексных соединений в гравиметрии.

Использование реакций внешнесферного комплексообразования в гравиметрии, так же как в случае применения органических осадителей, повышает точность анализа, так как позволяет получать гравиметрические формы с большой молекулярной массой. Кроме того, используя различные комбинации лигандов в сложных внутри- и внешнесферных частицах, можно достигнуть и избирательного осаждения.

11.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОСАЖДАЕМОЙ ФОРМЫ

В табл. 11.2 приведены условия осаждения кристаллических и аморфных осадков, применяемых в гравиметрическом ана-

Таблица 11.2. Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков

Кристаллические осадки	Аморфные осадки
1. Осаждение ведут из разбавленных горячих растворов анализируемых веществ разбавленными горячими растворами осадителей	1. Осаждение ведут из концентрированных горячих растворов анализируемых веществ концентрированными растворами осадителей (в присутствии электролитов-коагуляторов для предотвращения коллоидообразования)
2. Раствор осадителя добавляют медленно, по каплям, при перемешивании. Эти условия осаждения способствуют образованию крупнокристаллических осадков с небольшой поверхностью, что уменьшает явление адсорбции; второе условие обеспечивает также уменьшение явлений окклюзии и механического захвата	2. Раствор осадителя добавляют порциями, при перемешивании, быстро. Эти условия осаждения способствуют получению осадка с наименьшей поверхностью, что уменьшает явление адсорбции
3. Осадок оставляют на созревании (2—24 ч), после чего фильтруют	3. По окончании осаждения к раствору с осадком приливают около 100 мл горячей воды, при этом нарушается адсорбционное равновесие, часть адсорбированных ионов переходит в раствор, осадок становится более чистым
	4. Осадок фильтруют сразу после разбавления раствора, так как при стоянии аморфного осадка количество адсорбированных на нем примесей растет, загрязненность осадка увеличивается

лизе. Осадки, получаемые в этих условиях, удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к ним (см. разд. 11.1.1).

11.5. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

Выбор приспособлений для фильтрования зависит от природы осадка и от температуры, при которой осадок переводят в гравиметрическую форму. Однако во всех случаях фильтрованию осадка сопутствует его промывание. Промывание необ-

ходимо для удаления ионов, которые не улетучиваются при переводе осадка в гравиметрическую форму.

При промывании аморфных осадков дистиллированной водой происходит их пептизация, т. е. переход в коллоидное состояние, коллоидные частицы проходят через поры фильтра в промывные воды, отфильтровать осадок не удастся. Поэтому промывная жидкость для аморфных осадков должна содержать электролиты-коагуляторы, препятствующие пептизации, такие как разбавленные растворы летучих кислот (HNO_3), растворы солей аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.). Кроме того, адсорбированные на поверхности осадка и загрязняющие его ионы при промывании осадка указанными промывными жидкостями замещаются ионами, способными улетучиваться при прокаливании.

Промывная жидкость для кристаллических осадков обычно содержит летучие электролиты; осадки веществ с растворимостью 10^{-5} — 10^{-6} моль/л промывают растворами электролитов, содержащих одноименные с осадком ионы. Например, осадок CaC_2O_4 ($S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) промывают раствором оксалата аммония.

Общий объем промывной жидкости не должен превышать 100 мл. Осадок более полно освобождается от загрязняющих веществ, если его промывать многократно небольшими порциями промывной жидкости, чем при двух-трехкратном промывании большими порциями, что можно видеть из следующего расчета:

$$C_n = C_0 [V_0 / (V_0 + V)]^n, \quad (11.6)$$

где C_n — концентрация примесей после n -го промывания; C_0 — начальная концентрация примесей; V_0 — объем промывной жидкости, не стекающей через фильтр; V — объем каждой порции промывной жидкости.

При двукратном промывании осадка порциями по 50 мл (при $V_0 = 1$ мл)

$$C_2 = C_0 [1 / (1 + 50)]^2 = 3,84 \cdot 10^{-4} C_0.$$

При десятикратном промывании осадка порциями промывной жидкости по 10 мл

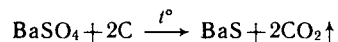
$$C_{10} = C_0 [1 / (1 + 10)]^{10} = 3,86 \cdot 10^{-11} C_0.$$

Осадок сначала промывают в стакане, в котором проводили осаждение, методом декантации (см. разд. 11.9.2). Затем осадок переносят на фильтр и промывают на нем небольшими порциями промывной жидкости.

11.6. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим основным требованиям: 1) иметь точно определенный постоянный стехиометрический состав; 2) не подвергаться воздействию окружающей среды; 3) гравиметрическая форма, получаемая путем прокаливания, должна быть устойчива при высоких температурах; 4) при выборе гравиметрической формы необходимо, чтобы молекулярная масса ее была возможно большей по сравнению с атомной или молекулярной массой определяемого компонента (т. е. гравиметрический фактор F должен быть небольшим), что обеспечивает низкий предел обнаружения и меньшую ошибку определения.

Гравиметрическая форма может быть получена путем высушивания осадка или, в большинстве случаев, прокаливанием его до постоянной массы. Высушивание осадка проводят, например, при применении органических осадителей, при этом гравиметрическая форма, как правило, совпадает с формой осаждения. При прокаливании гравиметрическая форма может взаимодействовать с углеродом (зола фильтра) с изменением формулы соединения. Так, при прокаливании $BaSO_4$ возможна следующая реакция:



В этом случае необходимо продолжить прокалывание на воздухе для окисления сульфида бария в сульфат кислородом воздуха.

При прокаливании $Fe(OH)_3$ наряду с Fe_2O_3 частично может образоваться Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$), в этом случае по охлаждении образца необходимо добавить несколько капель концентрированной HNO_3 и снова прокалить.

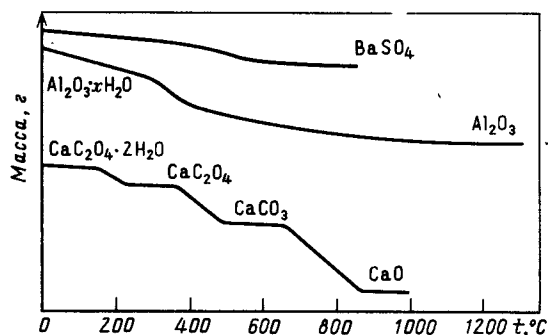


Рис. 11.3. Термогравиметрические кривые

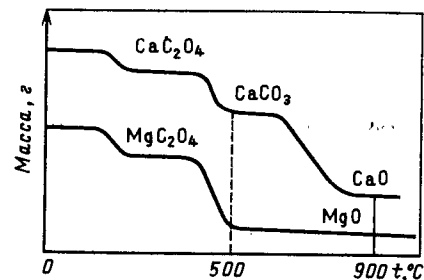


Рис. 11.4. Термогравиметрические кривые для раздельного определения кальция и магния

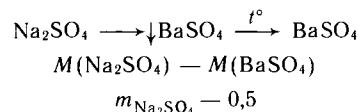
Температура прокалывания зависит от природы осадка. Для того чтобы выбрать температуру прокалывания, снимают термогравиметрическую кривую. При этом с помощью автоматических термовесов непрерывно фиксируют массу осадка по мере равномерного возрастания температуры в печи. Температура, пригодная для прокалывания, соответствует горизонтальному участку кривой. На рис. 11.3 представлены термогравиметрические кривые $BaSO_4$, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ и CaC_2O_4 . Как видно из приведенных данных, прокалывание $BaSO_4$ необходимо проводить при $600^\circ C$, полная дегидратация гидроксида алюминия наблюдается при температуре выше $1000^\circ C$, гравиметрическая форма, используемая для оксалата кальция, зависит от условий прокалывания: при температуре порядка $226^\circ C$ — это безводный оксалат кальция, при $450^\circ C$ — $CaCO_3$ и т. д.

Термогравиметрические кривые можно применять для раздельного определения компонентов смесей. Например, термогравиметрические кривые оксалатов кальция и магния показывают, что при $500^\circ C$ получается смесь $CaCO_3 + MgO$, а при $900^\circ C$ — смесь $CaO + MgO$ (рис. 11.4). Различный ход термогравиметрических кривых дает возможность определять содержание компонентов смеси при их совместном осаждении. Так, в случае осаждения Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде оксалатов при прокалывании и взвешивании полученного осадка при $500^\circ C$ определяют массу осадка, состоящего из $CaCO_3$ и MgO . После прокалывания этой же смеси при $900^\circ C$ при взвешивании получают массу $MgO + CaO$. Путем расчетов можно определить содержание в смеси обоих компонентов.

11.7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Расчет навески анализируемого вещества для проведения анализа в случае получения кристаллических осадков проводят, принимая, что рекомендуемая масса гравиметрической формы — 0,5 г. Рекомендуемая масса гравиметрической формы для аморфных осадков — 0,1 г.

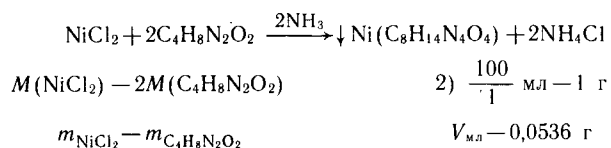
Пример 4. Какую навеску Na_2SO_4 необходимо взять для определения SO_4^{2-} -ионов осаджением в виде BaSO_4 ?



$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,5 \cdot 142,04 / 233,39 = 0,3042$$

Объем раствора осадителя рассчитывают, исходя из уравнения соответствующей реакции. Практически количество осадителя должно превышать теоретически рассчитанное в 1,5 раза.

Пример 5. Рассчитать объем 1%-го раствора осадителя ($\rho = 1$ г/мл), необходимого для осаднения Ni^{2+} -ионов из раствора, содержащего 0,0300 г NiCl_2 , в виде диметилглиоксимата никеля.



$$\frac{m_{\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2} = 0,0300 \cdot 2 \times}{\times 116 / 129,7 = 0,0536} \quad V = 0,0536 \cdot 100 / 1 = 5,36 \text{ мл}$$

$$3) 5,36 \cdot 1,5 = 8 \text{ мл}$$

Содержание определяемого вещества вычисляют в грамах или в процентах.

Массу определяемого вещества g рассчитывают по формуле

$$g = m_{\text{гф}} F,$$

где $m_{\text{гф}}$ — масса гравиметрической формы, г; F — гравиметрический фактор (см. разд. 11.2).

Пример 6. Сколько граммов железа содержится в образце $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, если при определении гравиметрическим методом масса гравиметрической формы Fe_2O_3 равна 0,1000 г?

$$2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} \longrightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3,$$

$$F = 6A(\text{Fe}) / 3M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 55,80 / (3 \cdot 159,69) = 0,6988,$$

$$g_{\text{Fe}} = 0,1000 \cdot 0,6988 = 0,0699 \text{ г.}$$

11.8. ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Методы осаждения часто применяют как методы разделения. Гравиметрический анализ по методу осаждения применяют при анализе эталонов для калибровки и контроля физико-химических методов анализа, при определении состава синтезированных соединений и др.

В табл. 11.3 приведены осаждаемые и гравиметрические формы, применяемые при определении ряда неорганических соединений, а в табл. 11.4 — некоторые гравиметрические методы определения функциональных групп.

Существует также ряд специфических гравиметрических методов определения органических соединений. Например, при определении содержания фенолфталеина его осаждают из щелочного раствора в виде тетраиодида, высушивают и взвешивают. Гравиметрические методы анализа органических веществ подробно рассмотрены в кн. Губен-Вейля «Методы органической химии». М.: Химия, 1967, 1032 с.

При достаточно большой разнице в произведениях растворимости двух осадков возможно их последовательное осаждение и разделение ($\text{ПР}_1 : \text{ПР}_2 \geq 10^4$). При этом первым нач-

Таблица 11.3. Условия гравиметрического определения неорганических ионов

Элемент, ион	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма	Мешающие определению элементы и ионы
K	KClO_4	KClO_4	NH_4^+ , Rb, Cs
Mg	$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	То же
	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Все металлы, кроме Na, K
Ca	CaC_2O_4	CaCO_3 или CaO	Все металлы, кроме Mg, Na, K
Ba	BaCrO_4	BaCrO_4	Pb
Ni	$\text{Ni}(\text{ДМГ})_2^*$	$\text{Ni}(\text{ДМГ})_2^*$	Bi
Ag	AgCl	AgCl	Hg^{I}
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3	Fe, Cr, Ti и др.
	$\text{Al}(\text{Окс})_3^{**}$	$\text{Al}(\text{Окс})_3^{**}$	Большинство металлов
Si	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	Sn
Pb	PbSO_4	PbSO_4	Ca, Sr, Ba
Sn	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnO_2	Si
PO_4^{3-}	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MoO_4^{2-}
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^- , I^- , SCN^-
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4	NO_3^- , ClO_3^- , PO_4^{3-}

* ДМГ — диметилглиоксим. ** Окс — 8-гидроксихинолин.

Таблица 11.4. Условия гравиметрического определения функциональных групп

Функциональная группа	Сущность метода	Гравиметрическая форма
Метокси- и этокси-группы	Взвешивание AgI, образующегося после отгонки и разложения CH_3I или $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	AgI
Ароматическая нитрогруппа	Определение потери Sn	Sn
Фосфатная Сульфогруппа	Взвешивание соли бария BaSO_4 после восстановления HNO_2	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{ROPO}_2\text{Ba} \\ \text{BaSO}_4 \end{matrix}$
Сульфидная	Взвешивание Fe_2O_3 после прокаливании сульфидов Fe^{2+}	Fe_2O_3

нет осаждаться тот ион, для которого быстрее достигается произведение растворимости. Однако последовательное осаждение не всегда обеспечивает полноту осаждения разделяемых компонентов.

Гравиметрические методы анализа менее избирательны, чем другие методы анализа. Избирательность, как было отмечено выше, может быть повышена при использовании органических аналитических реагентов-осадителей, реакций внешнесферного комплексообразования, приемов маскирования, регулирования pH среды и др.

11.9. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

11.9.1. Оборудование

Стаканы. В гравиметрическом методе анализа применяют химические стаканы различной вместимости. Для осаждения кристаллических осадков обычно применяют стаканы с носиком вместимостью 200—250 мл, для осаждения аморфных осадков — стаканы вместимостью 100—150 мл. При одинаковой вместимости стаканы могут быть различной высоты, лучше применять более низкие стаканы, так как их дно легче очищать от осадка.

Воронки, применяемые для фильтрования, могут быть различного диаметра, в зависимости от количества отделяемого осадка: они должны иметь наклон стенок 60° и удлиненный косо срезанный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней, благодаря чему увеличивается скорость фильтрования и промывания осадка.

Применяют также воронки с ребристой внутренней поверхностью и с шарообразным расширением в месте перехода воронки в трубку, что дает возможность увеличить скорость фильтрования почти в 3 раза.

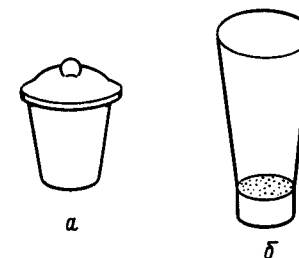
Тигли. Фарфоровые тигли применяют для высокотемпературного прокаливания осадков. Фарфоровые тигли можно нагревать до температур не выше 1200°C . При работе с несколькими тиглями их надо пронумеровать специальной огнестойкой краской или концентрированными растворами хлорида железа, после нанесения надписи тигли прокалывают. Кроме фарфоровых тиглей в гравиметрическом анализе для высокотемпературного сплавления и прокаливания применяют металлические (платиновые, золотые, серебряные, никелевые, стальные), кварцевые и другие тигли. До окончания всех операций (взвешивание, прокаливание) тигли нельзя брать руками, а только при помощи металлических тигельных щипцов.

Фарфоровые треугольники для прокаливания тиглей на газовых горелках состоят из железной проволоки, продетой сквозь фарфоровые трубки; тигель, вставленный в треугольник, должен выдаваться наружу не более чем на $1/3$ высоты.

Стеклянные фильтрующие тигли представляют собой стеклянные тигли с вплавленными фильтрующими пластинками из прессованного пористого стекла (рис. 11.5). Их применяют для фильтрования с последующим высушиванием в сушильном шкафу (доведение массы тигля с осадком до постоянной) осадков, которые разлагаются при высоких температурах (AgCl, осадков, получаемых действием органических осадителей на катионы металлов, — диметилглиоксимата никеля, гидроксидолината алюминия и др.).

При работе с этими тиглями не рекомендуется проводить высушивание при температуре выше 200°C . Выпускают несколько сортов стеклянных фильтрующих тиглей с различным размером пор, различаемых по номерам, при этом с увеличением номера фильтра пористость уменьшается. Фильтрующие тигли, изготовленные из плавленого кварца, мож-

Рис. 11.5. Фарфоровый (а) и стеклянный (б) тигли



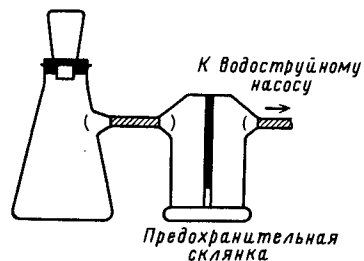


Рис. 11.6. Фильтрация осадка на стеклянном фильтрующем тигле

но применять при высоких температурах. При температурах 1100 °С применяют фильтрующие тигли из неглазурованного фарфора. Тигель Гуча является разновидностью фильтрующих тиглей, он представляет собой фарфоровый тигель с сетчатым дном, на которое помещены фильтрующая подушечка из асбеста или кружочки из прессованного толченого стекла. Тигли Гуча можно нагревать до температуры не выше 1200 °С, они непригодны для фильтрации студенистых осадков. Фильтрация через фильтрующие тигли проводят на установках с использованием отсоса (рис. 11.6). Применение фильтрующих тиглей дает возможность снизить продолжительность гравиметрического анализа, повысить его точность и увеличить ассортимент компонентов, определяемых гравиметрическим методом.

Эксикаторы применяют для охлаждения тиглей (пустых или с прокаливаемым осадком) при доведении их массы до постоянного значения, а также для хранения прокаленных тиглей и высушивания. В качестве осушителя в эксикаторах чаще всего применяют безводный хлорид кальция, реже — концентрированную H_2SO_4 , P_2O_5 и др. При работе с эксикатором необходимо соблюдать следующие правила: 1) необходимо следить, чтобы притертые части всегда были смазаны; 2) перенося эксикатор, обязательно следует придерживать его крышку; 3) поместив горячий тигель в эксикатор, крышку эксикатора оставляют приоткрытой в течение 3—5 мин, пока воздух внутри эксикатора не прогреется; 4) нельзя оставлять эксикатор открытым; 5) открывая и закрывая эксикатор, крышку следует сдвигать в сторону, а не поднимать.

Кроме перечисленной посуды применяют также стеклянные палочки обычные и с резиновыми насадками (для снятия осадка со стенок и дна стаканов), часовые стекла для накрывания стаканов с осадками, промывалки, мерные цилиндры и др.

Стеклянную посуду, применяемую в гравиметрическом анализе, моют мощными жидкостями, водопроводной и затем дистиллированной водой. Если внутренние стенки стаканов неравномерно смачиваются водой (вода не стекает непрерывной пленкой), необходимо пропарить стаканы водяным паром. Фильтрующие тигли промывают подходящим растворителем и водой из промывалки, отсасывая промывную жидкость с помощью водоструйного насоса. Фарфоровые тигли очищают механическим путем от загрязнений и протирают фильтровальной бумагой. При значительных загрязнениях тигли промывают раствором HCl (1:1) и ополаскивают дистиллированной водой.

11.9.2. Техника проведения гравиметрического анализа

Схема гравиметрического анализа по методу осаждения предусматривает последовательное выполнение следующих основных операций: 1) отбор пробы и подготовка ее к анализу; 2) взятие навески; 3) переводение навески вещества в раствор; 4) получение осаждаемой формы; 5) фильтрация; 6) промывание осадка; 7) высушивание осадка; 8) получение гравиметрической формы. Операции 1—3, необходимые при анализе веществ другими методами химического анализа, описаны выше (см. разд. 4.1).

Получение осаждаемой формы. Цель этой операции — максимально полно перевести определяемый компонент из раствора в осадок (осаждаемую форму). Осаждаемая форма (осадок) должна быть возможно чистой, примеси должны легко удаляться в процессе последующих операций (фильтрация, промывания, высушивания, перевода в гравиметрическую форму). Условия осаждения должны способствовать выполнению этого основного требования, предъявляемого к осаждаемой форме; осаждение кристаллических и аморфных осадков проводят при различных условиях, осадитель берут с избытком в 50—100% (расчет — см. разд. 11.7).

Растворы осадителей готовят из навесок, взятых на технических весах, в химических стаканах.

После добавления всего объема осадителя (по каплям — в случае осаждения кристаллических осадков и порциями — в случае аморфных) осадку дают отстояться в условиях, предусмотренных методикой, и проверяют полноту осаждения. Для этого к раствору, находящемуся над осадком, капельной пипеткой добавляют каплю осадителя. Если в месте добавления капли раствор мутнеет, 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 на 6—24 ч для созревания при комнатной температуре или нагревают на водяной бане, после чего фильтруют. Аморфные осадки фильтруют сразу после осаждения.

Отделение осаждаемой формы. Основная цель этой операции — количественное отделение осадка от раствора и его очистка от адсорбированных загрязнений. Осадок отделяют от раствора путем фильтрования через бумажный беззольный фильтр или фильтрующий тигель. Бумажные беззольные фильтры изготовляют из фильтровальной бумаги, обработанной, например, HCl, HF, и применяют в том случае, если продукты горения бумаги и уголь не будут оказывать влияния на состав осадка. Масса золы беззольных фильтров менее 0,1 мг, т. е. при взвешивании на обычных аналитических весах такая масса золы не скажется на результатах взвешивания.

Беззольные фильтры выпускают с различным размером пор. По плотности (пористости) фильтры маркируют цветной бумажной лентой, которой оклеивают упаковку фильтров: синяя лента — для мелкозернистых осадков типа $BaSO_4$; белая лента — для среднезернистых типа CaC_2O_4 ; красная лента — для крупнозернистых и аморфных осадков типа $Fe(OH)_3$. На этикетках указана зольность фильтров, обычно 0,00005 г.

Размер фильтра выбирают 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.

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива над стаканом так, чтобы оттянутый конец воронки касался внутренней стенки стакана, что ускоряет фильтрование (рис. 11.7). Раствор, находящийся над осадком, переносят на фильтр способом декантации. Для этого на фильтр осторожно по стеклянной палочке, приставленной к носику стакана, сливают раствор, находящийся над осадком, стараясь не взмучивать осадок. Стеклянную палочку держат вертикально в левой руке, нижний конец ее должен касаться внутренней поверхности фильтра. Фильтр в воронке может быть запол-

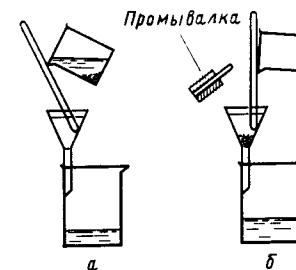


Рис. 11.7. Декантация и перенос осадка на бумажный фильтр:

а — декантация раствора; б — вымывание оставшегося осадка с помощью промывалки

нен жидкостью только так, чтобы ее уровень находился на 0,5 см ниже края фильтра. Стеклянную палочку после каждого приливания жидкости опускают в стакан.

После сливания большей части раствора осадок промывают, также используя способ декантации. Для этого к осадку в стакане приливают небольшими порциями промывную жидкость. Состав промывных жидкостей приведен в конкретных методиках анализа и зависит от структуры осадков. Например, при промывании аморфных осадков в состав промывных жидкостей входят электролиты-коагуляторы, предотвращающие пептизацию осадка. Промывную жидкость перемещают с осадком в стакане, давая каждый раз отстояться осадку, и сливают жидкость с осадка на фильтр, как указано выше. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Промывание декантацией значительно эффективнее, чем промывание на фильтре. Затем осадок количественно переносят на фильтр, для чего к нему приливают небольшими порциями промывную жидкость, взмучивают осадок стеклянной палочкой и сливают суспензию на фильтр.

Оставшийся в стакане осадок смывают из промывалки струей промывной жидкости на фильтр, тщательно удаляют частицы осадка со дна и стенок стакана, стирая их стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью, сливая ее на фильтр. Частицы осадка со дна и стенок стакана можно также снять небольшим кусочком влажного беззольного фильтра с помощью стеклянной палочки, присоединяя этот кусочек к осадку на фильтре.

Промывание осадка на фильтре проводят небольшими порциями промывной жидкости из промывалки, смывая струей жидкости осадок со стенок фильтра в его нижнюю часть. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 100 мл. При добавлении промывной жидкости небольшими порциями к осадку достигается более полное удаление адсорбированных примесей с поверхности осадка.

Для проверки полноты промывания осадка несколько капель фильтрата отбирают на часовое стекло и проводят качественную реакцию на ионы, от которых осадок отмывается. Промывание заканчивают при отрицательном результате пробы.

Приемы фильтрования с применением фильтрующих тиглей аналогичны описанным для бумажных фильтров. Фильтрующий тигель вставляют в колбу Бунзена с помощью резинового кольца. Тубус колбы соединяют с резиновым шлангом водоструйного насоса, включают водопроводную воду, создавая тем самым вакуум в установке. При фильтровании необходимо постепенно увеличивать вакуум во избежание проскока осадка через фильтр. По окончании фильтрования снимают шланг с патрубком колбы, закрывают водопроводный кран и вынимают фильтрующий тигель.

Получение гравиметрической формы. Тигель прокаливают 15—20 мин в муфельной печи или в пламени газовой горелки в тех же условиях, в которых будут прокалывать осадок, затем при помощи тигельных щипцов переносят в эксикатор, оставляют в весовой комнате для охлаждения до комнатной температуры, после чего взвешивают на аналитических весах. Повторяют прокалывание тигля в тех же условиях в течение 5 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают на тех же аналитических весах и т. д. Массу тигля считают постоянной, когда изменение массы после двух последних прокалываний будет не больше 0,0002 г. В лабораторном журнале делают запись по форме:

Масса тиглей на аналитических весах (в г):

1-й тигель	2-й тигель
после 1-го прокалывания	20,1286
после 2-го прокалывания	20,1280
после 3-го прокалывания	20,1278

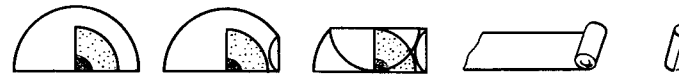


Рис. 11.8. Свертывание фильтра с осадком

на рис. 11.8, и переносят в тигель, масса которого доведена до постоянной.

Тигель устанавливают слегка наклонно в фарфоровый треугольник и небольшим пламенем газовой горелки озоляют фильтр так, чтобы он не загорелся.

По окончании озоления осадок в тигле прокалывают в муфельной печи или на газовой горелке при указанной в методике анализа температуре до получения постоянной массы тигля с гравиметрической формой.

При работе со стеклянными фильтрующими тиглями осадок в тигле высушивают до получения постоянной массы в сушильном шкафу при температуре, указанной в методике анализа.

Результаты прокалывания записывают в лабораторный журнал.

Масса тиглей с осадком на аналитических весах после прокалывания:

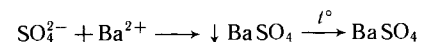
1-й тигель	2-й тигель
после 1-го прокалывания	20,6380
после 2-го прокалывания	20,6371
после 3-го прокалывания	20,6370
Масса осадка	20,6370
<u>20,1278</u>	
$m_1 = 0,5092$ г	
	Масса осадка
	20,6370
	<u>20,1278</u>
	$m_2 =$ г

Расчет результатов анализа см. в разд. 11.7.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение сульфатов

Метод основан на осаждении сульфат-ионов в виде кристаллического белого осадка $BaSO_4$ и получении гравиметрической формы ($BaSO_4$) прокалыванием:



Данным методом определяют сульфатную серу, а также свободную, пиритную и сульфидную, предварительно окислив их до сульфатной.

Приборы и реактивы

Муфельная печь.

Аналитические весы.

Водяная баня.

Эксикатор.

Стеклянные палочки.

Стеклянные воронки.

Фарфоровые тигли.

Мерный цилиндр вместимостью 100 мл.

Щипцы тигельные.

Химические стаканы вместимостью 200—250 и 100 мл.

Фильтры беззольные «синяя лента».

Хлорид бария, 3 М раствор.

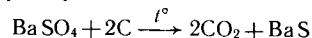
Хлороводородная кислота, 6 М раствор.

Выполнение работы. Рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску сульфата (или аликвотную часть анализируемого раствора) переносят в химический стакан вместимостью 200—250 мл и приливают 100 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 2 мл 6 М раствора HCl и нагревают почти до кипения на газовой горелке. В химический стакан вместимостью 100 мл помещают 50 мл дистиллированной воды и 6 мл 3 М раствора BaCl₂, нагревают почти до кипения на газовой горелке. Затем осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой приливают нагретый раствор BaCl₂ к горячему раствору сульфата, при этом палочка не должна касаться стенок стакана. Стакан с образовавшимся осадком ставят на кипящую водяную баню. Как только осадок осядет и жидкость над ним просветлеет, проводят проверку полноты осаждения BaSO₄. Для этого к раствору над осадком приливают 2—3 капли горячего раствора BaCl₂, осторожно, не взмучивая осадка. Если при этом не наблюдается помутнения раствора, полнота осаждения достигнута, в противном случае приливают еще 1 мл горячего раствора BaCl₂, дают осадку осесть и снова проверяют полноту осаждения.

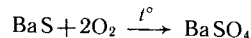
Затем стакан ставят на кипящую водяную баню на 2—3 ч для созревания осадка (или оставляют в рабочем шкафу до следующего занятия), после чего осадок фильтруют и промывают (см. разд. 11.9.2). Для фильтрования применяют бумажный беззольный фильтр «синяя лента». Промывная жидкость — дистиллированная вода, подкисленная 6 М раствором HCl (8—10 капель на 100 мл воды). Подсушивание, озоление фильтра и прокаливание осадка (600—800 °С) — см. разд. 11.9.2.

При переведении осадка в гравиметрическую форму могут протекать побочные реакции.

При озолении фильтра:

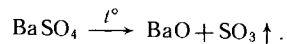


Обратный переход сульфида бария в сульфат происходит при длительном нагревании осадка на воздухе:

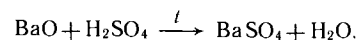
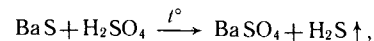


Возможно также последующее превращение BaS в BaCO₃ под действием CO₂ и влаги воздуха.

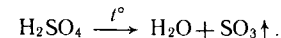
При слишком высокой температуре прокаливания (> 800 °С):



Для переведения BaS и BaO в BaSO₄ прокаленный осадок иногда обрабатывают 2—3 каплями концентрированной серной кислоты:



Затем осадок осторожно нагревают под тягой для полного удаления летучих продуктов реакций:



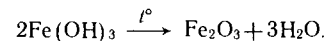
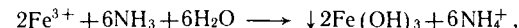
Полноту удаления H₂S и SO₃ проверяют по окрашиванию влажной индикаторной бумаги: нагревание проводят до тех пор, пока универсальная индикаторная бумага не перестанет окрашиваться в красный цвет.

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Осаждению сульфат-ионов в виде BaSO₄ мешают анионы SiO₃²⁻, SnO₃²⁻, WO₄²⁻ и другие, образующие осадки соответствующих кислот при подкислении раствора. Осаждению мешают также ионы Fe³⁺, Al³⁺, Cl⁻, MnO₄⁻ и другие, соосаждаемые с BaSO₄. Мешающие ионы должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Работа 2. Определение железа

Метод основан на осаждении железа(III) в виде аморфного коричневого осадка Fe(OH)₃ и получении гравиметрической формы (Fe₂O₃) прокаливанием:



Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Фильтры беззольные «красная лента».

Аммиак, 10%-й водный раствор.

Нитрат аммония, 2%-й раствор.

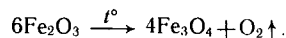
Азотная кислота, концентрированная.

Выполнение работы. Рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску образца, содержащего Fe³⁺ (или аликвотную часть анализируемого раствора), переносят в стакан вместимостью 100 мл, подкисляют 2—3 каплями концентрированной HNO₃ для окисления Fe²⁺-ионов, возможно содержащихся в растворе, и для предотвращения гидролиза Fe²⁺ и нагревают на кипящей водяной бане до 70—80 °С. К горячему раствору при постоянном перемешивании приливают 10%-й водный раствор аммиака до появления устойчивого запаха аммиака, после чего к раствору с осадком приливают 100 мл горячей дистиллированной воды и ставят на кипящую водяную баню. После осаждения осадка, его фильтруют через бумажный беззольный фильтр «красная лента».

Осадок на фильтре промывают горячим 2%-м раствором нитрата аммония. Промывание заканчивают, когда проба на полноту промывания дает отрицательную реакцию [например, при анализе хлорида железа(III) проба должна дать отрицательный результат на содержание Cl⁻-ионов при добавлении к капле фильтрата

капли HNO_3 и капли AgNO_3]. Промытый и подсушенный осадок озоляют и прокаливают в тигле при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ (см. разд. 11.9.2).

При длительном прокаливании возможно протекание следующих побочных реакций:



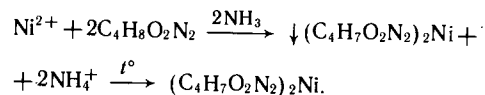
Для перевода Fe_3O_4 в Fe_2O_3 к охлажденной гравиметрической форме прибавляют 1—2 капли концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают на пламени газовой горелки. При этом происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Осаждению Fe^{3+} мешают катионы, осаждаемые водным раствором аммиака в виде гидроксидов (Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.), а также анионы, которые в аммиачной среде образуют осадки с катионами, присутствующими в анализируемом растворе (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.), осаждению мешают также катионы, соосаждаемые $\text{Fe}(\text{OH})_3$, и ионы, образующие комплексные соединения с Fe^{3+} (F^- , PO_4^{3-} и др.). Все эти мешающие ионы перед проведением анализа должны быть удалены.

Работа 3. Определение никеля

Диметилглиоксим с ионами никеля(II) образует в аммиачной среде малорастворимый осадок диметилглиоксимата никеля ярко-розового цвета:



Приборы и реактивы

Термостат.

Аналитические весы.

Эксикатор.

Фильтрующий стеклянный тигель № 3—20 (40 пор).

Колба Бунзена.

Водоструйный насос.

Стакан вместимостью 200 мл.

Диметилглиоксим, 1%-й водный раствор динатриевой соли.

Хлороводородная кислота, 2 M раствор.

Аммиак, 2 M раствор.

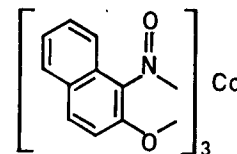
Выполнение работы. Раствор, содержащий не более 30 мг никеля, разбавляют водой до 100 мл, подкисляют 2 M раствором HCl до слабокислой реакции, нагревают до 80°C и добавляют раствор реагента в небольшом избытке. Необходимо добавить 5 мл реактива приблизительно на каждые 10 мг никеля, однако это соотношение должно быть увеличено, если в растворе присутствуют Co^{2+} и Fe^{2+} , образующие в этих условиях растворимые устойчивые хелаты. Затем добавляют 2 M раствор аммиака до появления запаха, что соответствует слабощелочной реакции (pH 8), и продолжают нагревать на водяной бане не более 1 ч. Не следует проводить длительного нагревания при доступе воздуха, так как в этих условиях может образоваться растворимый хелат никеля. После проверки полноты осаждения осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают теплой водой до исчезновения ионов Cl^- в промывных водах. Стеклян-

ный тигель с осадком сушат в термостате при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Работа 4. Определение кобальта

Определение основано на осаждении Co^{3+} уксусноокислым раствором α -нитрозо- β -нафтола. Предварительно Co^{2+} окисляют до Co^{3+} . Состав полученного осадка соответствует формуле



Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 3.

Раствор α -нитрозо- β -нафтола. Растворяют 8 г α -нитрозо- β -нафтола в 300 мл концентрированной CH_3COOH и разбавляют до 500 мл дистиллированной водой. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Уксусная кислота концентрированная, 20%-й раствор.

Пероксид водорода, 30%-й раствор.

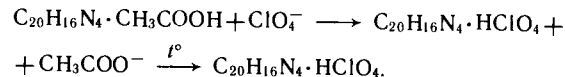
Гидроксид натрия, 2 M раствор.

Выполнение работы. К анализируемому раствору, содержащему не более 5 мг Co^{2+} , добавляют 20 капель 30%-го H_2O_2 , 2 M раствор NaOH при перемешивании до начала образования черного осадка гидроксида Co^{3+} , затем приливают 20 мл концентрированной CH_3COOH и, если осадок не растворился, раствор нагревают до его растворения. Разбавляют раствор до 100 мл горячей дистиллированной водой, приливают при перемешивании 20 мл раствора α -нитрозо- β -нафтола, доводят до кипения и продолжают нагревать на водяной бане 20—30 мин, при этом выпадает осадок красно-бурого цвета. Затем осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (№ 3—20, 40 пор), промывают небольшими порциями горячего 20%-го раствора CH_3COOH и водой. Тигель с осадком сушат при 130°C в термостате до постоянной массы и взвешивают в виде $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Работа 5. Определение перхлоратов

Нитрон с перхлорат-ионами в уксусноокислой среде образует малорастворимый осадок перхлората нитрония серовато-белого цвета:



Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 3.

Нитрон, 0,1 M раствор в 5%-й уксусной кислоте.

Уксусная кислота, концентрированная.

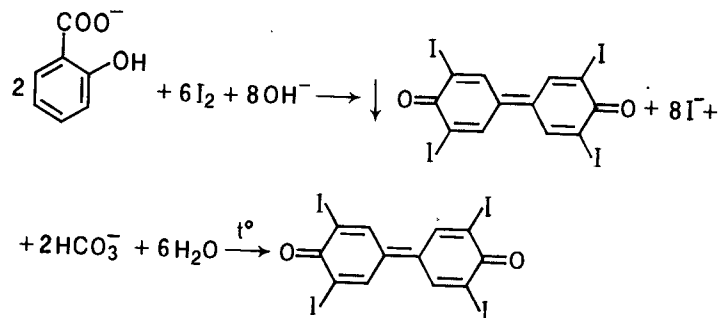
Выполнение работы. Раствор, содержащий не более 100 мг перхлората, разбавляют водой до 50 мл, приливают 1 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 70 °С и добавляют при перемешивании раствор нитрона в небольшом избытке. Необходимо добавить 1,5 мл раствора нитрона на каждые 10 мг перхлората. Раствор охлаждают (охлаждение способствует полному выпадению осадка). Через 1 ч проверяют полноту осаждения. Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают 2—3 раза 5%-й уксусной кислотой и 2 раза холодной дистиллированной водой. Тигель с осадком сушат при 100 °С в термостате до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Нитраты можно определять аналогично.

Работа 6. Определение салициловой кислоты

Салициловая кислота в щелочной среде с иодом образует желтый осадок тетраиодфениленхинона:



Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 3.

Иод, 0,025 М раствор.

Карбонат натрия, 1 М раствор.

Выполнение работы. Анализируемый образец, содержащий не более 30 мг салициловой кислоты, растворяют в 1 М растворе карбоната натрия, разбавляют водой до 50 мл и приливают при перемешивании раствор иода в небольшом избытке. Необходимо добавить 10—12 мл 0,025 М раствора иода на каждые 10 мг салициловой кислоты. Через 2 ч проверяют полноту осаждения. Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель (см. разд. 11.9.2) и промывают 3 раза холодной дистиллированной водой. Тигель с осадком сушат при 80 °С в термостате до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов анализа — см. разд. 11.7.

Вопросы и задачи

1. Какие требования предъявляются к осаждаемой и гравиметрической формам?
2. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
3. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
4. Как влияют на растворимость осадка присутствие одноимен-

ных с осадком ионов, pH среды, ионная сила раствора, конкурирующие реакции комплексообразования?

5. Какими причинами обусловлено загрязнение кристаллических и аморфных осадков?

6. Обоснуйте условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.

7. Какими преимуществами обладают органические осадители перед неорганическими? Какие органические осадители Вы знаете?

8. Предложите и обоснуйте состав промывной жидкости для промывания осадков: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$, AgCl .

9. Какие фильтры применяют в гравиметрии для отделения осаждаемой формы?

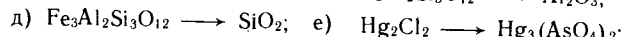
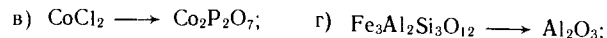
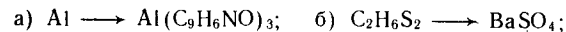
10. Какой объем 3%-го раствора 8-гидроксихинолина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) следует взять для осаждения алюминия из раствора, содержащего 0,1500 г сульфата алюминия ($\rho = 1 \text{ г/мл}$)?

11. Какой объем 4%-го раствора тетрафенилбората натрия ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ следует взять для осаждения калия из раствора, содержащего 0,1011 г нитрата калия ($\rho = 1 \text{ г/мл}$)?

12. Какую массу бензидина $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ следует взять для осаждения сульфат-ионов в слабокислой среде в виде $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ из раствора, содержащего 0,1920 г сульфата натрия?

13. Какую навеску технического карбоната кальция, содержащего 80% CaCO_3 , следует взять для гравиметрического анализа, если осаждаемая форма CaC_2O_4 , гравиметрическая форма CaO ?

14. Чему равны гравиметрические факторы в следующих определениях:



15. Вычислить процентное содержание железа в сплаве, если масса гравиметрической формы Fe_2O_3 0,8000 г, навеска сплава, взятая для гравиметрического анализа, 0,5600 г.

16. Вычислить процентное содержание кремния в чугуна, если из навески чугунных стружек, равной 1,4255 г, в результате гравиметрического анализа получена гравиметрическая форма SiO_2 массой 0,0420 г.

17. Определить процентное содержание калия в навеске гербицида, равной 0,8100 г, если масса гравиметрической формы $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ равна 3,4780 г.

18. Какую навеску органического вещества, содержащего 6% фосфора, следует взять для анализа, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ равна 0,5000 г?

19. Сколько граммов салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ содержалось в растворе, если при определении ее гравиметрическим методом масса гравиметрической формы $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_4$ равна 0,5780 г?

20. Вычислить процентное содержание хлоромидина $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ в навеске глазной мази, равной 0,5150 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы AgCl равна 0,0065 г.

21. Вычислить процентное содержание серы в навеске образца угля (влажность образца 1,30%), равной 0,8460 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы BaSO_4 равна 0,1025 г.

22. Рассчитать содержание алюминия (в г) в анализируемом растворе, если масса гравиметрической формы $(C_9H_6NO)_3Al$ равна 4,5900 г.

23. Выпадет ли осадок $AgCl$ при смешении равных объемов 0,2 М раствора $NaCl$ и 0,1 М раствора $AgNO_3$? $PR_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

24. Выпадет ли осадок $Ca_3(PO_4)_2$ при смешении равных объемов 0,1 М раствора $CaCl_2$ и 0,05 М раствора Na_3PO_4 ? $PR_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0 \cdot 10^{-29}$.

25. Сколько моль и граммов бария останутся неосажденными при приливании 50 мл 0,1 М раствора серной кислоты к 100 мл 0,1 М раствора хлорида бария?

26. Сколько граммов $MgNH_4PO_4$ перейдет в раствор при промывании осадка: а) 200 мл воды; б) 200 мл 0,1 М раствора $MgCl_2$; в) 200 мл 2,8%-го водного раствора аммиака ($\rho = 0,98$ г/мл)? $PR_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

27. Сколько процентов $BaSO_4$ будет потеряно при промывании навески $BaSO_4$, равной 0,4200 г: а) 250 мл воды; б) 250 мл 0,1 М Na_2SO_4 ? $PR_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

28. Вычислить растворимость AgI : а) в воде; б) в 0,1 М растворе $AgNO_3$; в) в 0,01 М растворе KNO_3 . $PR_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

29. Вычислить растворимость в 0,001 М растворе HCl : а) $BaCO_3$ ($PR_{BaCO_3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$; $K_{A1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{A2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$); б) $AlPO_4$ ($PR_{AlPO_4} = 5,75 \cdot 10^{-19}$); в) $Ca_3(PO_4)_2$ ($PR_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0 \cdot 10^{-29}$; $K_{A1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{A3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$).

30. Вычислить растворимость: а) $AgCl$ в 1 М водном растворе аммиака ($PR_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_1 = 2,1 \cdot 10^3$; $K_2 = 1,7 \cdot 10^7$); б) $FePO_4$ в 1 М растворе NH_4F ($PR_{FePO_4} = 1,3 \cdot 10^{-22}$; $K_1 = 1,10 \cdot 10^6$; $K_2 = 5,49 \cdot 10^{10}$; $K_3 = 5,49 \cdot 10^{13}$; $K_4 = 5,49 \cdot 10^{15}$; $K_5 = 1,03 \cdot 10^{16}$; $K_6 = 1,03 \cdot 10^{16}$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 557 с.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Кн. 1. 480 с.

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

Янсон Э. Ю., Пугнинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1980. 263 с.

Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. 145 с.

Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ, 1986. 159 с.

Аноганикум. Т. 2. М.: Мир, 1984. 632 с.

Кузнецов В. В. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1409—1438.

Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. 496 с.

Губен-Вейль. Методы органической химии. М.: Химия, 1967. 1032 с.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.

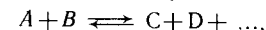
ГЛАВА 12

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрический метод анализа был предложен Ж. Л. Гей-Люссаком в прошлом веке и благодаря простоте выполнения, экспрессности, высокой точности и возможности использования реакций самого разного типа получил очень широкое распространение для определения неорганических и органических веществ как в водных, так и в неводных растворах. В процессе развития этот метод послужил основой для многих современных физико-химических титриметрических методов анализа. Ранее использовавшееся название метода «объемный анализ», связанное с тем, что в большинстве случаев количество прибавленного реагента (титранта) находят по объему его раствора, теперь заменено на более правильное «титриметрический анализ», так как иногда при наиболее точных определениях измеряют не объем, а массу раствора реагента.

12.1. ПРИНЦИПЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Титриметрическим методом количественного химического анализа называют метод, основанный на измерении количества реагента В, затраченного на реакцию с определяемым компонентом А. При выполнении анализа к точно измеренному объему анализируемого образца постепенно прибавляют непрерывно контролируемое количество реагента вплоть до того момента, пока количество молей эквивалента добавленного реагента $B - n [f_{\text{эkv}}(B) V]$ не станет равным количеству молей эквивалента определяемого компонента $A - n [f_{\text{эkv}}(A) A]$. Условие эквивалентности: $n [f_{\text{эkv}}(A) A] = n [f_{\text{эkv}}(B) V]$. Зная уравнение реакции



на основании закона эквивалентности по количеству затраченного реагента В рассчитывают количество определяемого компонента А.

Практически удобнее всего прибавлять реагент в виде его раствора точно известной концентрации. В таком варианте титрованием называют процесс непрерывного добавления контролируемого количества раствора реагента точно известной концентрации (титранта) к раствору определяемого компонента.

Для титриметрических определений можно использовать реакции различных типов, но все они должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению, побочные реакции должны быть исключены.

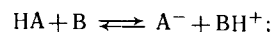
2. Реакция должна протекать количественно. Это значит, что константа равновесия реакции должна быть достаточно большой и, следовательно, погрешность из-за незавершенности реакции будет минимальна — степень полноты протекания реакции в момент эквивалентности должна быть не менее 99,9%.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно.

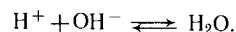
Требование к скорости реакции становится менее существенным при использовании физико-химических методов определения конечной точки титрования.

Указанным выше требованиям удовлетворяют следующие реакции.

1. Реакция кислотно-основного взаимодействия, т. е. реакции, сопровождающиеся переносом протона:

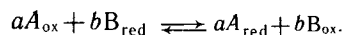


для частного случая в водном растворе



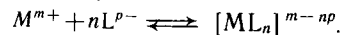
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют методом кислотно-основного титрования (протолитометрия).

2. Реакции окисления-восстановления, т. е. реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления (обмена электронами):



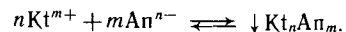
Метод, основанный на реакциях этого типа, называют методом окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия).

3. Реакции комплексообразования, т. е. реакции образования малодиссоциирующих комплексных соединений:



Метод, основанный на реакциях этого типа, называют методом комплексометрического титрования.

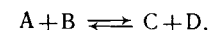
4. Реакции осаждения, т. е. реакции образования малорастворимых электролитов:



Метод, основанный на реакциях этого типа, называют методом осадительного титрования (седиметрия).

Во всех случаях в процессе титрования в титруемом

растворе протекает реакция



в результате чего изменяются равновесные концентрации A, B, C и D, что обуславливает изменение свойств системы. В каждый момент титрования концентрации компонентов системы определяются константой равновесия реакции и количеством добавленного титранта. По мере накопления количественных изменений происходит качественное изменение свойств системы. Различают 4 этапа титрования.

1. До начала титрования — в растворе присутствует A.

2. До момента эквивалентности — в растворе присутствуют A, C, D (концентрация B пренебрежимо мала).

3. В момент эквивалентности — в растворе присутствуют C, D (концентрации A и B пренебрежимо малы).

4. После момента эквивалентности — в растворе присутствуют B, C, D (концентрация A пренебрежимо мала).

12.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Графическое изображение зависимости концентрации определяемого компонента A или пропорционального ей свойства системы от количества прибавленного титранта называют кривой титрования. Для каждого отдельного случая титрования такая зависимость может быть рассчитана и построена соответствующая кривая титрования, называемая теоретической кривой титрования. На оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта. Если на оси ординат откладывать равновесную концентрацию или интенсивность пропорционального ей свойства системы, получают линейную кривую титрования. Если на оси ординат откладывать не абсолютные значения указанных выше величин, а их логарифм — получают логарифмическую кривую титрования. Иногда удобнее откладывать отношение объема добавленного титранта — V_B к объему титранта, соответствующего моменту эквивалентности — V_s (на кривой — точка эквивалентности — ТЭ):

$$\tau = V_B/V_s = n [f_{\text{эв}}(\text{B})] / n [f_{\text{эв}}(\text{A})].$$

Величину τ называют степенью оттитрованности, или титровальной долей.

Типичный вид теоретических кривых титрования представлен на рис. 12.1. Функции, представленные на рисунках, характерны областью вблизи точки эквивалентности, т. е. вблизи такого момента титрования, когда к раствору определяемого компонента A прилито эквивалентное количество титранта $B - V_s$.

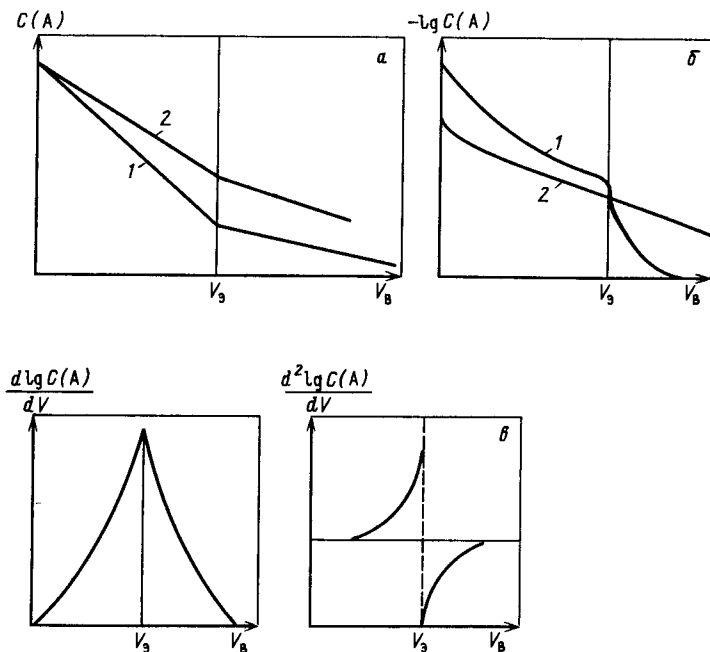


Рис. 12.1. Кривые титрования:
a — линейные; *б* — логарифмические; *в* — дифференциальные

Если константа равновесия реакции титрования достаточно велика, линейная кривая титрования представляет собой две пересекающиеся в точке эквивалентности прямые (рис. 12.1, *a*, кривая 1), если же константа равновесия мала, тогда на кривой титрования нет резкого перегиба (рис. 12.1, *a*, кривая 2). Соответственно, на логарифмической кривой имеется скачок, называемый скачком титрования, причем максимальный наклон кривой соответствует точке эквивалентности (рис. 12.1, *б*, кривая 1). Первая производная в этой точке $d \lg C(A)/dV$ будет максимальна, а вторая производная $d^2 \lg C(A)/dV^2$ равна нулю (рис. 12.1, *в*). Если же константа равновесия мала, то скачок титрования отсутствует (рис. 12.1, *б*, кривая 2).

Линейные кривые получают также, если на оси ординат откладывают интенсивности свойств системы, прямо пропорциональные концентрации одного из компонентов реакции: например, при фотометрическом титровании — светопоглощение раствора, при кондуктометрическом титровании — удельное сопротивление и т. д.

Логарифмические кривые титрования иногда строят в координатах: логарифм отношения концентрации определяемого компонента к концентрации какого-либо продукта реакции (либо величина, пропорциональная логарифму отношения концентраций, например окислительно-восстановительный потенциал E) — количество добавленного титранта.

Во всех случаях, когда реакция, протекающая при титровании, удовлетворяет указанным выше требованиям, логарифмические кривые имеют две пологие ветви, между которыми находится крутая часть — скачок, обусловленная резким изменением концентрации определяемого компонента A вблизи точки эквивалентности.

Наличие скачка на кривой титрования и его величина предопределяют возможность, а также погрешность титриметрического определения. Величина скачка титрования зависит прежде всего от константы равновесия используемой реакции: чем больше константа равновесия, тем больше скачок титрования, а также от концентрации определяемого компонента A и титранта B . Чем больше их концентрация, тем больше скачок титрования.

При константе равновесия $K \leq 10^{-7}$ или концентрациях $< 0,001 M$ скачка титрования не наблюдается, а на кривой титрования имеется только точка перегиба.

Для оценки величины скачка титрования необходимо определить положение точек начала и конца скачка титрования. Положение этих точек связывают с допустимой погрешностью определения. Если можно допустить погрешность до $\pm 1\%$, то точкой начала скачка титрования считают точку кривой титрования при $\tau = 0,99$ (недотитрован 1% от начального количества определяемого компонента), а точкой конца скачка титрования — точку при $\tau = 1,01$ (добавлен избыток титранта в 1%). Если допускается погрешность до $\pm 0,1\%$, точкой начала скачка считают точку при $\tau = 0,999$, а точкой конца скачка — точку при $\tau = 1,001$. Если титрование будет закончено в пределах скачка титрования, то погрешность определения не превысит указанных значений.

12.3. УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Чтобы по количеству титранта B , затраченному на реакцию с определяемым компонентом A , можно было рассчитать его количество, желательно прекратить добавление титранта в момент эквивалентности, по крайней мере, с допустимой погрешностью определения необходимо это сделать в пределах скачка титрования. Для этого в процессе титрования нужно получить сигнал, свидетельствующий о том, что скачок

титрования достигнут. Такой сигнал получают (определяют конечную точку титрования — КТТ), используя различные средства, позволяющие зафиксировать достижение определенной концентрации какого-либо компонента реакции или определенного уровня интенсивности какого-либо свойства исследуемой системы. Для выбора подходящего средства и способа КТТ используют теоретические кривые титрования.

В химических титриметрических методах количественного анализа используют визуальные способы (безындикаторные или индикаторные) фиксирования сигнала о достижении КТТ, в физико-химических методах — инструментальные способы.

Визуально определяют КТТ по появлению или исчезновению окраски титруемого раствора, обусловленной окраской одного из компонентов реакции, а также по образованию или прекращению образования осадка малорастворимого компонента реакции. Эти способы определения КТТ называют безындикаторными. Обычно для определения КТТ используют вспомогательные вещества — индикаторы, которые изменяют окраску, образуют осадок, изменяют цвет люминесценции при достижении определенной концентрации одного из компонентов реакции или определенной интенсивности какого-либо свойства системы. Эти способы определения КТТ называют индикаторными.

Инструментальные — физические и физико-химические средства определения КТТ, кроме их объективности, часто позволяют повысить точность определения и понизить предел определяемых концентраций, а также автоматизировать процесс определения.

12.4. ПОГРЕШНОСТИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Химические титриметрические методы количественного анализа дают относительную погрешность определения 0,3—0,05% при массе определяемого вещества 0,1—0,5 г.

Источниками погрешностей являются измерительные инструменты (весы, мерная колба, пипетка, бюретка). Каждое измерение обуславливает определенную погрешность. Аналитические весы позволяют измерять массу с абсолютной погрешностью 0,0001 г, и если измеряемая масса найдена равной 0,3581 г, то действительная масса равна $0,3581 \pm \pm 0,0001$ г. При измерении объема раствора с помощью бюретки (абсолютная погрешность отсчета 0,02 мл) его расход будет равен показанию уровня по шкале бюретки после выливания минус начальное положение уровня раствора, и, следовательно, абсолютная погрешность измерения объема может быть равна 0,04 мл.

Погрешности возникают и при фиксировании конечной точки титрования. Обычно конечная точка титрования не совпадает с точкой эквивалентности, т. е. объем титранта, израсходованного на титрование, не равен тому объему, который отвечает равенству $n [f_{\text{экв}}(A)A] = n [f_{\text{экв}}(B)B]$. Такая погрешность при данном способе фиксирования КТТ повторяется от опыта к опыту, т. е. является систематической и в общем случае называется погрешностью титрования, а в случае применения индикаторов — индикаторной погрешностью.

Погрешности, связанные с измерением массы, объема и способом определения КТТ, являются основными систематическими погрешностями титриметрического метода анализа и представляют наиболее существенную причину погрешности результата анализа. Источником систематических погрешностей являются также реактивы, которые всегда содержат большее или меньшее количество примеси и, следовательно, не отвечают формульному составу. Многие другие причины (колебания температуры, влажности, субъективные особенности восприятия изменения цвета индикатора аналитиком) могут также являться источником погрешности.

С целью повышения правильности определения ставят контрольный опыт. Он заключается в проведении всех или части операций, предусмотренных методикой, в отсутствие определяемого компонента. Результат контрольного опыта учитывают при расчете результата определения.

Случайные погрешности обусловлены неконтролируемыми изменениями условий измерения. Ряд одновременно действующих факторов приводит к небольшим вариациям измеряемой величины. Случайные погрешности нельзя заранее оценить и, следовательно, внести соответствующую поправку в результат определения, но они поддаются статистической обработке, а повторение измерений тех же переменных приводит к уменьшению случайных погрешностей (см. гл. 5).

Титриметрический метод химического анализа широко применяют в самых различных областях науки, техники и производства. Это обусловлено тем, что он может быть реализован как в инструментальном, так и визуальном исполнении. Метод характеризуется высокой точностью и скоростью определения, простотой, широким ассортиментом используемых реакций и растворяющих средств определения КТТ, наконец, низкой стоимостью. Титриметрический метод количественного химического анализа продолжает развиваться и совершенствоваться, прежде всего в направлении дальнейшего повышения точности, увеличения интервала определяемых концентраций, расширения возможности определения компонентов в их смесях и автоматизации.

12.5. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА

При расчетах приняты следующие обозначения:

- g — масса вещества (кг, г, мг);
 $M(A)$ — молярная масса (моль⁻¹);
 $n(A)$ — моль, количество вещества, содержащее столько определенных условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12. Условными частицами могут быть молекулы, атомы, ионы, электроны и другие частицы или определенные группы частиц;
 $C(A)$ — общеоаналитическая молярная концентрация вещества A (моль/л);
 $[A]$ — равновесная концентрация (моль/л);
 T — титр раствора (г/мл);
 V — объем раствора (мл, л);
 ρ — плотность раствора (г/мл);
 $f_{\text{экв}}(A)$ — фактор эквивалентности вещества A в реакции, которая должна быть обязательно указана, т. е. это число, показывающее, какая доля условной частицы вещества A эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной реакции;
 $n [f_{\text{экв}}(A)A]$ — количество молей эквивалента вещества A , которое может быть выражено следующим образом:
- $$n [f_{\text{экв}}(A)A] = g/M [f_{\text{экв}}(A)A] = C [f_{\text{экв}}(A)A] V/1000 =$$
- $$= TV/M [f_{\text{экв}}(A)A] = C\% V\rho/M [f_{\text{экв}}(A)A] 100.$$

Результат измерений и анализа выражают числом. Каждое такое число должно содержать только значащие цифры. Значащими являются все достоверно известные цифры числа плюс первая недостоверно известная цифра.

На аналитических весах масса взвешиваемого предмета измеряется с ошибкой $\pm 0,0001$ г. Следовательно, правильно записанное число должно содержать четыре цифры после запятой, например 7,2430 г, неправильно — 7,243 г.

Расход титранта, измеренный бюреткой, градуированной на 0,1 мл, должен быть выражен числом, содержащим две цифры после запятой, например правильно — $V = 11,26$ мл, неправильно — $V = 11,2$ мл.

Поскольку погрешность определений титриметрическими методами анализа колеблется в десятых долях процента, то и результат анализа при расчете должен содержать четыре значащие цифры. Найденное содержание CaO в известняке: правильно — $g = 0,2760$ г, неправильно — $g = 0,276$ г; правильно — $\% \text{CaO} = 51,45\%$, неправильно — $\% \text{CaO} = 51,453\%$.

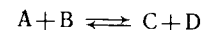
Правильно записанная концентрация должна содержать четыре значащие цифры: правильно — $C = 0,1070$ моль/л, неправильно — $C = 0,107$ моль/л; правильно — $T = 0,003901$ г/мл; неправильно — $T = 0,00390122$ г/мл.

Аналитическое определение включает ряд операций

(взятие навески, приготовление растворов, регулирование условий протекания вспомогательных и основной реакций и т. д.), предусмотренных методикой измерения физических величин, и расчеты. Каждая операция и каждое измерение являются источниками случайных погрешностей. Поэтому результат определения содержит погрешность — отклонение от истинного содержания определяемого компонента. Небрежность в работе на любом этапе выполнения анализа неизбежно обуславливает погрешность, выходящую за пределы, гарантируемые методикой, что делает необходимым повторное выполнение анализа. Погрешность определения методом кислотно-основного титрования не должна превышать 0,5%.

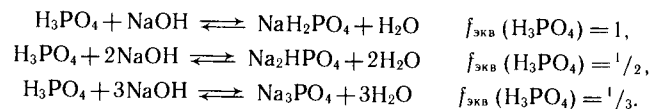
При выполнении химико-аналитических работ расчеты сопутствуют всем аналитическим операциям и занимают значительную долю времени. Поэтому необходимо овладеть наиболее рациональным методом расчета на основе закона эквивалентности.

В основе количественных расчетов лежат уравнения химических реакций и стехиометрия уравнений реакций. Основной единицей измерения количества вещества является моль. Молярная масса $M(A)$ характеризует массу единицы количества вещества A . Эквивалентом вещества A называют такую условную частицу, которая в данной реакции будет эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Вещества реагируют друг с другом массами, пропорциональными их химическим эквивалентам. Если в реакции



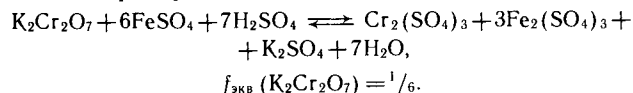
прореагировало n молей эквивалента вещества A , то и вещества B прореагировало n молей эквивалента и получилось n молей эквивалента каждого из продуктов реакции — C и D .

Химический эквивалент вещества непостоянен, он определяется типом химической реакции и конкретной реакцией. Так, в реакциях кислотно-основного взаимодействия эквивалентом называют такую условную частицу, на которую приходится один принимаемый или отдаваемый протон в данной реакции, например:

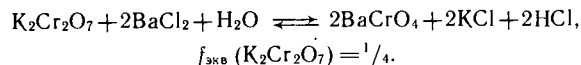


В реакциях окисления — восстановления эквивалентом

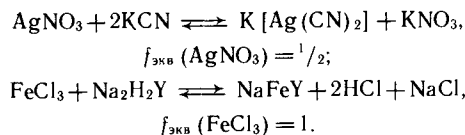
называют такую условную частицу, на которую приходится один отдаваемый или принимаемый электрон в данной реакции, например:



В реакциях осаждения эквивалентом называют условную частицу, на которую приходится одна часть суммарного заряда ионов, например:



В реакциях комплексообразования эквивалентом называют условную частицу, на которую приходится один лиганд, например:



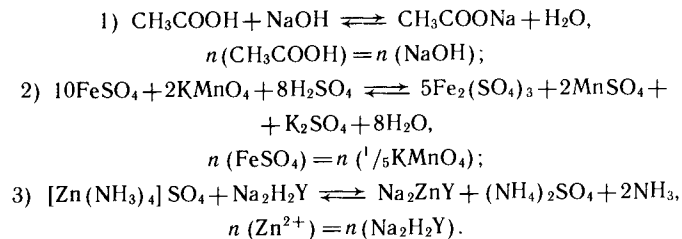
12.6. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

В титриметрии используются три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

12.6.1. Прямое титрование

Прямое титрование — это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро. Содержание компонента А при прямом титровании титрантом В рассчитывают на основе равенства $n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$.

В качестве примеров определений веществ способом прямого титрования приводим следующие реакции титрования:



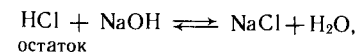
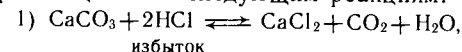
12.6.2. Обратное титрование

Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними, титровании оставшегося количества вещества В раствором титранта В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции.

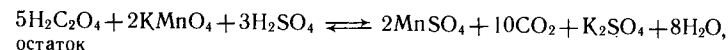
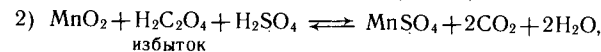
Количество молей эквивалента определяемого вещества А при обратном титровании всегда равно разности между количеством молей эквивалента веществ В и В':

$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] - n[f_{\text{экв}}(\text{B}')\text{B}'].$$

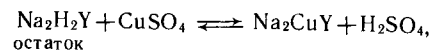
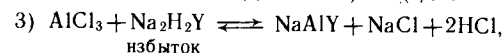
Примерами обратного титрования могут служить определения трех веществ по следующим реакциям:



$$n(1/2\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH});$$



$$n(1/2\text{MnO}_2) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4);$$



$$n(\text{AlCl}_3) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - n(\text{CuSO}_4).$$

12.6.3. Титрование по заместителю

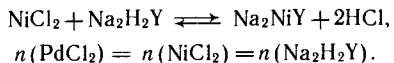
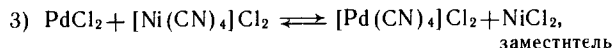
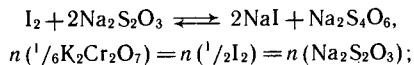
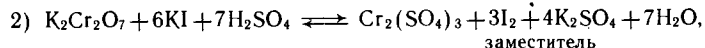
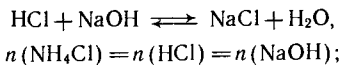
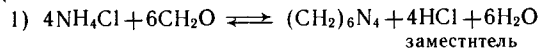
Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом В не определяемого вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя А', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом.

Титрование заместителя применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.

Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

$$n[f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n[f_{\text{экв}}(\text{A}')\text{A}'] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}].$$

В качестве примеров титрования по заместителю приведем определение веществ с использованием следующих реакций:



12.7. ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

Массу титриметрически определяемого компонента вычисляют по объему и концентрации стандартного раствора реагента — титранта, израсходованного на титрование раствора этого компонента. Стандартным раствором называют раствор реагента (HCl , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и др.) с точно известной концентрацией, используемый для титриметрического определения. Характеристиками стандартного раствора являются:

1. Титр — T (г/мл).

2. Титр по определяемому веществу A — $T_{B/A}$ (г/мл) — число граммов компонента A , эквивалентное в данной реакции числу граммов реагента B , содержащемуся в 1 мл раствора. $T_{B/A}$ можно определить из пропорции:

$$\frac{M[f_{\text{экв}}(B)B]}{T_B} = \frac{M[f_{\text{экв}}(A)A]}{T_{B/A}}$$

Из пропорции следует, что

$$T_{B/A} = T_B M[f_{\text{экв}}(A)A] / M[f_{\text{экв}}(B)B].$$

3. Нормальность — $C[f_{\text{экв}}(A)A]$ — число, показывающее число молей эквивалентов вещества, которое содержится в 1 л раствора.

4. Поправочный коэффициент K — число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической) концентрации:

$$K = T_{\text{пр}} / T_{\text{теор}} = C[f_{\text{экв}}(A)A]_{\text{пр}} / C[f_{\text{экв}}(A)A]_{\text{теор}}.$$

Например, было задано приготовить 0,1000 M раствор HCl . Установлено, что концентрация приготовленного раство-

ра 0,1056 M

$$K = 0,1056 / 0,1000 = 1,056;$$

0,1000 M раствору HCl соответствует:

$$T_{\text{теор}} = 36,46 \cdot 0,1000 / 1000 = 0,003646 \text{ г/мл};$$

0,1056 M раствору соответствует

$$T_{\text{пр}} = 36,46 \cdot 0,1056 / 1000 = 0,003850 \text{ г/мл},$$

$$K = 0,003850 / 0,003646 = 1,056.$$

В качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы реагентов 0,1—0,01 M , которые готовят либо разбавлением концентрированных растворов (например, HCl , NaOH), либо растворением соответствующей приблизительной навески реагента, взвешенной на технических весах (например, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Такие растворы должны быть стандартизованы с помощью установочных веществ, являющихся первичными стандартами.

Первичным стандартом называют стандартный раствор, приготовленный по точной навеске. Реагент для приготовления первичного стандарта (установочное вещество) должен быть квалификации не ниже чда (чистый для анализа), нелетучим, негигроскопичным, не поглощать CO_2 и другие компоненты из атмосферы и иметь по возможности большую моль-эквивалентную массу.

Вторичным стандартом называют стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту.

Если при определении вещества необходимо использование двух титрантов (например, способом обратного титрования), то необязательно стандартизировать оба раствора титрантов с использованием первичных стандартов. Можно концентрацию одного из них установить титрованием другим, концентрация которого установлена по первичному стандарту. Так, раствор NaOH можно стандартизировать по стандартному раствору HCl , раствор I_2 — по стандартному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

12.8. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

12.8.1. ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ РАСТВОРОВ, МЕРНАЯ ПОСУДА

В титриметрических методах анализа количество определяемого компонента измеряют объемом раствора титранта точно известной концентрации. Поэтому технике измерения объемов растворов и приготовлению растворов точно известной концентрации необходимо уделять большое внимание.

В международной системе единиц (СИ) в качестве единицы объема принят кубический метр (м^3) и его доли — дм^3 и см^3 . Мерная посуда, применяемая в лабораториях, градуирована в литрах (л) и миллилитрах (мл): $1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3$, $1 \text{ мл} = 1,000028 \text{ см}^3$. Поскольку обычно достигаемая в аналитической лаборатории точность измерения объема составляет $\pm 0,02 \text{ мл}$, разницей между 1 мл и 1 см^3 можно пренебречь.

Следует иметь в виду, что при постоянной абсолютной погрешности измерения объема раствора чем меньше измеряемый объем, тем больше относительная погрешность измерения. Так, при абсолютной погрешности $\pm 0,02 \text{ мл}$ относительная погрешность измерения объема 10 мл составляет $(0,02 \cdot 100) : 10 = 0,2\%$, а измерения объема 1 мл — $(0,02 \cdot 100) : 1 = 2\%$. Поэтому при выполнении титриметрических операций не рекомендуется использовать методики с измерением объема меньше 10 мл . Для измерения объемов жидкостей используют специальную лабораторную стеклянную мерную посуду.

Мерные цилиндры, мензурки (рис. 12.2) используют в тех случаях, когда допустима абсолютная погрешность измерения объема больше $0,2 \text{ мл}$. Наиболее употребительны мерные цилиндры и мензурки вместимостью от 5 мл до 1 л . На стенке сосуда нанесена калибровочная шкала в миллилитрах (20°C). Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в сосуд до уровня соответствующего деления. Нельзя наливать в мерные сосуды горячие жидкости.

Мерные колбы (рис. 12.3) — круглые плоскодонные колбы с узким длинным горлом, приблизительно на середине которого находится круговая метка. Если налить жидкость так, чтобы нижний мениск ее находился на уровне метки, тогда объем находящейся в колбе жидкости будет равен номинальной вместимости колбы. Мерные колбы калиброваны при 20°C на вливание. На стенке колбы находится марка завода-изготовителя, в которой указаны номинальный объем колбы, температура калибрования, класс точности, ГОСТ.

Мерные колбы изготовляют вместимостью $25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 \text{ мл}$. Они имеют либо шлифованные стеклянные пробки, либо закрываются резиновыми пробками.

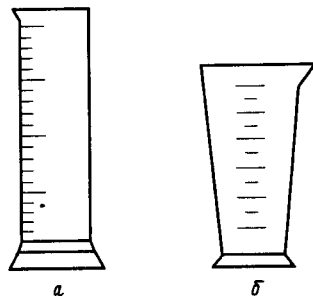


Рис. 12.2. Мерный цилиндр (а) и мензурка (б)

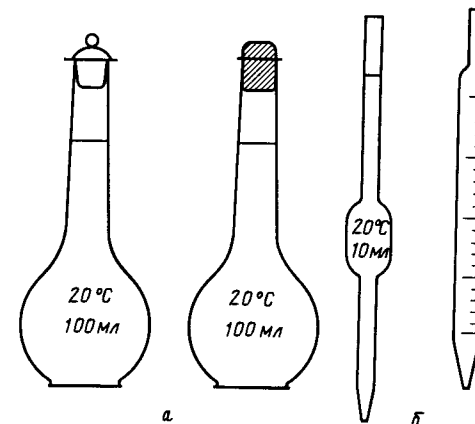


Рис. 12.3. Мерные колбы (а) и пипетки (б)

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точно известного объема либо путем разбавления точно измеренного объема (аликвотной части) раствора более высокой концентрации, либо растворением точной навески вещества в дистиллированной воде и других растворителях.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки следующим образом: из промывалки наливают растворитель до уровня приблизительно на 1 см ниже метки, затем при помощи пипетки с резиновым колпачком по каплям добавляют растворитель до метки. При этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне метки на колбе. Мерную колбу нужно всегда брать за горло выше уровня раствора, в противном случае колба и раствор за счет тепла руки нагреваются и объем раствора не будет соответствовать номинальному.

Пипетки (рис. 12.3, б) — стеклянные длинные трубки с цилиндрическим или шаровым расширением посредине. Нижний конец пипетки оттянут. На верхнем ее конце имеется одна круговая метка, а на стенке — марка завода-изготовителя с указанием объема, температуры калибрования, класса точности, ГОСТ. Пипетки на один определенный объем изготавливают на $1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 200 \text{ мл}$; пипетки с нанесенной на стенке шкалой объемов, разбитой делениями на целые мл, $0,1$ или $0,01 \text{ мл}$. Эти пипетки изготавливают на общий объем $10,5; 2,1 \text{ мл}$ и меньше.

Пипетки калибруют на выливание — объем свободно вытекающей жидкости, предварительно набранной в пипетки до метки, равен ее номинальному объему.

Пипетки предназначены для точного отмеривания определенного объема жидкости и переноса ее из одного сосуда в другой (отбор аликвотных частей). Эту операцию производят следующим образом. Чистую пипетку берут большим и средним пальцами правой руки за ее верхний конец, погружают нижний конец на 3—4 см в жидкость и всасывают ее приблизительно до половины пипетки. Быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем, вынимают пипетку из жидкости, наклоняют пипетку почти горизонтально и, не отпуская указательный палец, поворачивают ее так, чтобы жидкость обмыла стенки, затем выливают ее. Ополаскивание пипетки повторяют. Для отбора аликвотной части погружают конец пипетки в жидкость, всасывают ее до уровня немного выше метки и закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Затем приподнимают пипетку над жидкостью и, ослабив нажим указательного пальца, медленно, по каплям, выпускают избыток жидкости до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки (глаза должны находиться на одном уровне с меткой), в этот момент плотно прижимают указательный палец и прекращают тем самым вытекание жидкости. Если на кончике пипетки остается капля, ее удаляют прикосновением конца пипетки к стенке сосуда. Для выливания жидкости из пипетки опускают в соответствующий сосуд нижний конец пипетки, открывают верхнее отверстие и дают жидкости свободно вытечь, затем слегка касаются носиком пипетки дна или стенки сосуда, держат так пипетку приблизительно 10 с и вынимают ее из сосуда. В носике пипетки всегда остается жидкость.

Операция отбора аликвотных частей жидкости должна быть отработана до уровня навыка, это гарантирует ее правильность и воспроизводимость.

Заполнять пипетку ядовитыми жидкостями, концентрированными кислотами и щелочами надо только с помощью специальных приспособлений (груш и др.).

Бюретки (рис. 12.4) — длинные стеклянные трубки с крапом или другим запорным устройством. Это может быть надетая на конец бюретки резиновая трубка со стеклянным оттянутым наконечником, которая либо пережимается металлическим зажимом, либо в нее вставлен стеклянный шарик, служащий затвором. При сдавливании резиновой трубки в месте расположения шарика сверху вниз по касательной резина оттягивается, образуется щель между шариком и внутренней стенкой резиновой трубки, через которую вытекает раствор из бюретки. Бюретки изготовляют различной вместимости: 50, 25, 10, 5, 1 мл и менее. Бюретки вместимостью 5 мл и менее называют микробюретками.

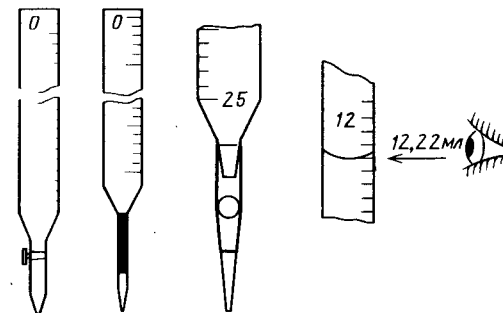


Рис. 12.4. Бюретки

На наружной стенке бюретки нанесена шкала из больших делений, соответствующих целым миллилитрам, и малых, соответствующих десятым долям миллилитра.

Бюретки предназначены для измерения объема вылитой из них жидкости, поэтому они калиброваны на выливание.

Бюретки используют главным образом при титровании.

Подготовка бюретки к титрованию. Чистую бюретку, закрепленную в лапке лабораторного штатива, ополаскивают 2—3 раза раствором титранта, для чего через воронку наливают его каждый раз по 5—7 мл в бюретку и выливают через запорное устройство в коническую колбу или стакан. Затем наливают в бюретку через воронку раствор титранта до уровня на 2—3 см выше отметки «0» и заполняют им носик бюретки. Для этого перегибают резиновую трубку, соединяющую бюретку с носиком так, чтобы его конец был направлен вверх, и надавливают кончиками большого и указательного пальцев на стеклянный шарик, находящийся внутри трубки. При этом раствор титранта, вытесняя воздух, заполняет носик бюретки; вытекающий из носика раствор собирают в колбу или стакан для слива. После этого вынимают из бюретки воронку (не забывать!) и выпускают через затвор по каплям титрант в посуду для слива до тех пор, пока нижний край мениска раствора не коснется нулевой отметки бюретки (глаза должны быть на уровне отметки).

Титрование. Коническую колбу с аликвотной частью титруемого раствора подставляют под носик бюретки и приподнимают за горло так, чтобы конец носика находился в конической части колбы. Кончиками большого и указательного пальцев другой руки, надавливая на запорный стеклянный шарик, приливают раствор титранта в колбу, регулируя скорость приливания силой давления пальцев на шарик.

Прекращают приливать раствор титранта в момент, указанный в методике. Во время титрования раствор в колбе непрерывно перемешивают легким круговым движением колбы.

Расход титранта отсчитывают по нижнему краю мениска титранта в бюретке, определяя на глаз сотые доли миллилитра.

Результат титрования записывают в рабочий журнал, обязательно указывая сотые доли мл, например 15,46 мл; 9,70 мл и т. п. Параллельно титруют 5—7 проб и находят средний расход титранта, при этом разность любых двух титрований не должна превышать 0,05 мл.

Перед каждым титрованием необходимо заполнить бюретку раствором титранта до нулевой отметки. Если титрант интенсивно окрашен (KMnO_4 , KI_3), его уровень определяют по верхнему краю мениска.

Рекомендуется определять объем одной капли раствора, вытекающей из носика бюретки. Так как капли — это минимальный объем титранта, на который могут различаться два последовательных измерения объема, то чем больше концентрация раствора титранта, тем больше капельная погрешность. Для определения объема капли выпускают из бюретки 100 капель, измеряют их объем V и находят средний объем одной капли $V/100$. Определение проводят 3 раза. Обычно средний объем капли равен 0,02—0,04 мл.

Общие правила работы с мерной посудой следующие.

1. Мерная посуда должна быть чистой. Признак чистоты посуды — равномерное смачивание стенок растворителем (водой). Если на стенках удерживаются отдельные капли, значит посуда грязная. Мерную посуду моют так называемыми моющими жидкостями: хромпик [смесь 15 г измельченного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с 500 мл концентрированной H_2SO_4 или раствором H_2SO_4 (1:5)], щелочной раствор KMnO_4 (в 1 л 1 М раствора NaOH растворяют 15 г KMnO_4) и кислый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [в 1 л 1 М раствора H_2SO_4 растворяют 30 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Сначала моют посуду водопроводной водой с ершиком, затем наливают немного моющей жидкости и, поворачивая сосуд, обмывают ею все стенки. Моющую жидкость сливают в посуду, где она хранится, через 2—3 мин несколько раз ополаскивают водопроводной водой, если мыли его хромпиком — несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и проверяют чистоту сосуда по смачиваемости, а если мыли щелочным раствором перманганата — наливают немного кислого раствора оксалата, ополаскивают им стенки сосуда, сливают раствор в посуду для хранения, через 2—3 мин ополаскивают сначала водопроводной и затем дистиллированной

водой. Высушивать мерную посуду перед работой не следует.

2. Так как мерная посуда калибруется при стандартной температуре (20°C), то и измерение объемов необходимо проводить при комнатной температуре. Измерять объем горячей или охлажденной жидкости нельзя, это приводит к существенным погрешностям.

3. Для выполнения точных аналитических работ калибровка мерной посуды должна быть проверена. Проверку осуществляют, определяя массу дистиллированной воды (m), заполняющей указанный на мерной колбе объем или вылитой из пипетки или бюретки.

Для проверки объема мерной колбы взвешивают сухую мерную колбу, затем наливают в нее до метки дистиллированную воду и снова взвешивают. Разность этих взвешиваний есть масса воды.

Для проверки объема пипетки взвешивают коническую колбу, набирают в пипетку дистиллированную воду до метки, выливают ее в колбу и взвешивают колбу. Затем снова набирают в пипетку воду, выливают в ту же колбу и взвешивают ее. Так же взвешивают третью порцию воды. Разность последовательных взвешиваний дает массу воды в объеме пипетки. Находят среднюю массу воды.

Для проверки объема бюретки во взвешенную коническую колбу выливают из бюретки последовательно по 1—5 мл воды и взвешивают. Находят по разности массу воды. Объем рассчитывают по плотности воды, которую находят по справочным таблицам, предварительно измерив температуру воды:

$$V = m/\rho.$$

Полученные данные записывают в таблицу и на их основании строят кривую поправок для любого объема бюретки.

12.8.2. Приготовление стандартных растворов

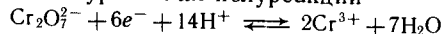
Растворы точно известной концентрации (стандартные) готовят по точной навеске (первичный стандарт) или по приблизительной навеске с последующим установлением концентрации раствора по первичному стандарту какого-либо установочного вещества.

Первичный стандарт. По точной навеске можно приготовить стандартные растворы только таких веществ, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к установочным веществам (см. разд. 12.7). Этим требованиям отвечают, например, установочные вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 ,

щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бензойная кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , CaCO_3 , Zn , ZnO , и др. Первичные стандарты готовят в мерных колбах.

В качестве примера приготовления первичного стандарта рассмотрим приготовление 0,05 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мерной колбе вместимостью 100 мл, используемого в оксидиметрии.

На основании уравнения полуреакции



находят массу моль эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,19/6 = 49,03.$$

Значение моль эквивалента всегда следует рассчитывать с точностью до сотых долей.

Расчет навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$g = C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \\ = 0,05 \cdot 100 \cdot 49,03/1000 = 0,2452 \text{ г.}$$

Чистый сухой бюкс взвешивают на технических весах с точностью до сотых долей грамма, на правую чашку весов помещают разновески, равные массе бюкса + g , и постепенно шпателем насыпают в бюкс, находящийся на левой чашке весов, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до равновесия весов (немного больше или меньше — не имеет значения). Затем взвешивают бюкс с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на аналитических весах с точностью до десяти-тысячных долей грамма (g_1).

В чистую ополоснутую дистиллированной водой мерную колбу вставляют небольшую чистую сухую воронку с укороченным носиком, над воронкой опрокидывают (аккуратно!) бюкс и высыпают навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воронку, слегка постукивая пальцем по дну бюкса (не трясая бюкс). Над воронкой ставят бюкс вертикально и закрывают крышкой. Не просыпавшийся из воронки в колбу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ смывают струйкой воды из промывалки, тщательно обмывают внутреннюю поверхность воронки и ее носик. Затем доводят объем раствора в мерной колбе до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Взвешивают пустой бюкс на аналитических весах (g_2). Масса взятой навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$g = g_1 - g_2.$$

Пример записи в журнале:

масса бюкса с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на технических весах — 10,47 г,
на аналитических весах:

масса бюкса с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $g_1 = 10,4683 \text{ г,}$

масса бюкса $g_2 = 10,2037 \text{ г,}$

навеска $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $g = 0,2646 \text{ г;}$

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = g/V = 0,2646/100 = 0,002646 \text{ г/мл;}$$

$$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = g \cdot 1000/M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V =$$

$$= 0,2646 \cdot 1000/(49,03 \cdot 100) = 0,05397 \text{ моль-экв/л;}$$

$$K_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,2646/0,2452 = 0,002646/0,002452 = 0,05397/0,05 = 1,079.$$

Вторичный стандарт. Если нужно приготовить раствор точно известной концентрации из вещества, не удовлетворяющего требованиям первичного стандарта, то его готовят либо разбавлением концентрированных растворов (растворы HCl , H_2SO_4 , NaOH), либо по приблизительной навеске (растворы KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2 , ЭДТА и др.), и затем при помощи первичных стандартов титриметрически определяют точно концентрацию раствора. Следует иметь в виду, что концентрационные характеристики вторичных стандартов всегда содержат большую погрешность, чем первичные стандарты.

Для приготовления растворов разбавлением концентрированных растворов ареометром измеряют плотность (ρ) исходного раствора вещества А, по таблице справочника находят соответствующую плотности процентную концентрацию ($C\%$). Рассчитывают, какой объем (V_1) раствора нужно взять для разбавления его до заданного объема V с концентрацией C :

$$n [f_{\text{экв}}(\text{A})]_{\text{исх}} = n [f_{\text{экв}}(\text{A})]_{\text{разбавл}}$$

$$C\% V_1 \rho / M [f_{\text{экв}}(\text{A})] \cdot 100 = C [f_{\text{экв}}(\text{A})] V / 1000.$$

Отсюда

$$V_1 = C [f_{\text{экв}}(\text{A})] V M [f_{\text{экв}}(\text{A})] / (C\% \rho \cdot 10).$$

Например, нужно приготовить 500 мл 0,1 н. раствора HCl из его концентрированного раствора. Измерено $\rho = 1,180$, найдено по справочнику $C\% = 36,2\%$, тогда

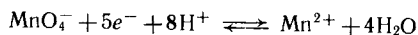
$$V_1 = 0,1 \cdot 500 \cdot 36,5 / (36,2 \cdot 1,18 \cdot 10) \approx 5 \text{ мл.}$$

Рассчитанный объем отмеряют цилиндром и выливают в бутылку, в которую предварительно налито некоторое количество дистиллированной воды, затем разбавляют раствор до нужного объема дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для приготовления растворов по приблизительной навеске рассчитывают массу (g) исходного вещества А, которую нужно взять для приготовления заданного объема (V) раствора с концентрацией $C [f_{\text{экв}}(\text{A})]$, по формуле

$$g = C [f_{\text{экв}}(\text{A})] V M [f_{\text{экв}}(\text{A})] / 1000.$$

Например, нужно приготовить 500 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 . На основании уравнения полуреакции



находят массу моля эквивалента KMnO_4 :

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 158,04/5 = 31,60$$

и рассчитывают навеску:

$$g = 0,05 \cdot 500 \cdot 31,60/1000 = 0,79 \text{ г.}$$

Рассчитанную навеску отвешивают в сухом стаканчике или бюксе на технических весах, переносят ее в бутылку и растворяют в дистиллированной воде. Затем доводят дистиллированной водой объем раствора до заданного и тщательно перемешивают.

12.8.3. Установка титра растворов титрантов

Установка титра — одна из ответственных операций титриметрии. От того, насколько правильно определен титр раствора титранта, зависят результаты анализа.

Способ отдельных навесок. Рассчитывают навеску первичного стандарта, задаваясь объемом титранта В, который желательно израсходовать (при вместимости бюретки 25 мл — это 10—15 мл), и учитывая ожидаемую концентрацию титранта. Например, ожидаемая концентрация раствора 0,1 н., желаемый расход $V = 10$ мл, тогда нужная навеска равна:

$$g = C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] VM [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / 1000 = \\ = 0,1 \cdot 10M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / 1000 = M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / 1000.$$

Берут серию близких точных навесок (3—5), переносят их количественно в чистые колбы для титрования, растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды (10—20 мл) или другого растворителя и титруют по соответствующей методике раствором титранта, характеристики которого хотят установить. По результатам титрования каждой навески рассчитывают C , T , K раствора. Затем находят их среднее значение.

Если первичный стандарт — А, титрант — В, то в точке эквивалентности

$$n [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}].$$

Следовательно,

$$g_A / M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] V_B / 1000;$$

$$C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] = g_A \cdot 1000 / (M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V_B);$$

$$g_A / M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = T_B V_B / M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}];$$

$$T_B = g_A M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / (M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V_B).$$

Способ пипетирования. Этот способ заключается в том, что берут одну навеску первичного стандарта, переносят ее в мерную колбу вместимостью V , растворяют и доводят объем раствора до метки. На титрование отбирают пипеткой аликвотные части раствора стандарта А и титруют их раствором титранта В, титр которого хотят установить. Навеску рассчитывают, исходя из объема V и ожидаемой концентрации титранта В, по формуле:

$$g = C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] VM [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / 1000.$$

По результатам титрования 5—7 аликвотных частей находят средний расход титранта и рассчитывают его C , T , K .

Иногда концентрацию раствора одного титранта устанавливают при помощи раствора другого титранта, концентрация которого точно известна. Например, нужно установить C и T раствора NaOH , и имеется раствор HCl , C и T которого установлены. В этом случае отбирают пипеткой серию (5—7) аликвотных частей раствора NaOH и оттитровывают их по соответствующей методике раствором HCl . Находят средний расход раствора HCl и рассчитывают C и T раствора NaOH .

В точке эквивалентности:

$$n [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = n [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}].$$

Следовательно,

$$C [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V_A / 1000 = C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] V_B / 1000;$$

$$C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] = C [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] V_A / V_B;$$

$$T_A V_A / M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}] = T_B V_B / M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}];$$

$$T_B = T_A V_A M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / (V_B M [f_{\text{экв}}(\text{A})\text{A}]);$$

$$T_B = C [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] M [f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}] / 1000.$$

Например, при стандартизации $\approx 0,1$ н. раствора HCl по раствору первичного стандарта $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($C = 0,09785$ и. и $T = 0,01866$ г/мл) на титрование трех аликвотных частей (10 мл) раствора тетрабората натрия израсходовано раствора HCl : 10,17; 10,15; 10,15 мл. $\bar{V}_{\text{HCl}} = 10,16$ мл. Тогда $C(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} / \bar{V}_{\text{HCl}} = 0,09785 \cdot 10/10,16 = 0,09631$;

$$T_{\text{HCl}} = T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} M(\text{HCl}) / [V_{\text{HCl}} M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})] = 0,01866 \cdot 10 \cdot 36,46 / (10,16 \cdot 190,7) = 0,03511;$$

$$T_{\text{HCl}} = C(\text{HCl}) M(\text{HCl}) / 1000 = 0,09631 \cdot 36,46 / 1000 = 0,003511.$$

12.8.4. Общие указания по выполнению титриметрических определений

1. Для получения правильных результатов титриметрических определений необходимо пунктуально соблюдать соответствующую методику, пользоваться реактивами квалификации не ниже чда и стандартной мерной посудой, строго соблюдать правила измерения массы и объемов.

2. В процессе выполнения практических работ по курсу химических методов анализа необходимо отработать технику эксперимента до навыка.

3. При установке титра растворов, а также при определении содержания заданного компонента необходимо получить, по крайней мере, три сходящихся результата титрования, т. е. различающихся не более чем на 0,05 мл (0,1—0,2%).

4. При индикаторном определении конечной точки титрования выбранный индикатор следует добавлять в титровальную колбу в количестве, позволяющем четко фиксировать изменение окраски титруемого раствора. Это количество должно быть по возможности мало, так как индикатор не индифферентное вещество, на его превращение расходуется титрант. Для всех параллельных титрований следует брать одно и то же количество индикатора и титровать до одного и того же цвета. Чтобы точнее определить конец титрования, сравнивают цвет титруемого раствора с цветом раствора-«свидетеля».

«Свидетель» готовят следующим образом: наливают в титровальную колбу объем дистиллированной воды, равный объему аликвотной части анализируемого раствора плюс объем расходуемого титранта, добавляют столько же индикатора, как и при титровании, и 1 или 2 капли раствора титранта.

Цвет титруемого раствора лучше всего наблюдать на белом фоне.

5. Скорость выливания раствора из пипетки и бюретки должна быть всегда одинакова, так как раствор, равномерно смачивая стенки, постепенно стекает вниз. Этим может быть обусловлена значительная «погрешность натекания» при измерении объема. В конце титрования его темп должен быть снижен — нужно некоторое время для завершения реакции как с титруемым компонентом, так и с индикатором.

6. Концентрация стандартных растворов изменяется при хранении, поэтому периодически ее нужно проверять.

7. Все емкости с титрованными растворами должны иметь четкую надпись с указанием вещества, концентрации и даты приготовления.

8. Все результаты измерений следует сразу записывать в рабочий журнал, запись на всевозможных черновиках — обычная причина погрешностей. Порядок заполнения журнала: дата, название работы, сущность определения, уравнения реакций, методика определения, расчетные формулы, необходимые предварительные расчеты, экспериментальные данные, вычисления результатов анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. 496 с.

Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение (в 2-х кн.). М.: Химия, 1978. Кн. 1. 816 с.; Кн. 2. 815 с.

Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 557 с.

Лайтгинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979. 624 с.

Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ, 1986. 159 с.

ГЛАВА 13

МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

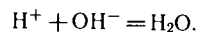
13.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

13.1.1. Теории кислот и оснований

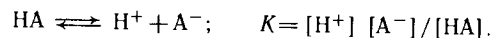
Представление о кислотах и основаниях как о своеобразном типе соединений существовало задолго до того, как Роберт Бойль в XVII в. впервые систематизировал их свойства. Кислотная теория Лавуазье (1789 г.) пользовалась широким признанием до начала XIX в. Согласно этой теории, неметаллические элементы при сгорании превращались в кислоты, т. е. в оксиды: CO_2 , P_2O_5 . Это привело ученого к выводу, что свойства, характерные для кислоты, следует приписать имеющемуся в ней кислороду. Деви (1816 г.) после открытия им бескислородных кислот, содержащих водород, которые Гей-Люссаком были названы «водородными кислотами», высказал мысль, что носителем кислых свойств является водород. Либих показал, что носителем кислых свойств является только тот водород, который способен замещаться на металлы.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.) дала ему возможность создать модель кислоты, которая была первым приближением к современным взглядам

на кислоты и основания. Согласно этой модели, кислота есть всякое водородсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы водорода, а основание есть всякое гидроксилсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы гидроксида. Процесс нейтрализации кислоты основанием изображали посредством реакции:



Благодаря теории Аррениуса стали понятны многие стороны поведения кислот и оснований и впервые были определены силы кислот и оснований посредством количественной оценки равновесного процесса



Одним из наиболее убедительных доказательств соответствия модели Аррениуса опыту оказались каталитические свойства кислот. Теория электролитической диссоциации связала эти свойства с концентрацией ионов водорода.

Несмотря на очевидный успех теории Аррениуса, все же скоро обнаружилась и ее ограниченность, так как она применима только к водным растворам. Другая слабая сторона теории состояла в ограничении понятия «основание» соединениями, содержащими гидроксильные группы, хотя, например, раствор аммиака в ацетоне является основанием, но ион гидроксила в растворе отсутствует. Также нельзя было ограничивать понятие кислоты веществами, содержащими водород. Изучение реакций в неводных средах привело к разработке большого числа новых кислотно-основных теорий.

В дальнейшем развитие химической науки, в том числе и теории растворов, привело к расширению представлений о кислотах и основаниях, которые сформулированы в теории сольвосистем Франклина (1905 г.), протонной теории Бренстеда — Лоури (1923 г.), электронной теории Льюиса (1923 г.), теории Усановича (1939 г.).

Эти новые представления, с одной стороны, вовлекают значительно больше различных веществ в сферу кислотно-основного взаимодействия, а с другой стороны, ограничивают рассмотрение круга вопросов кислотно-основного взаимодействия только с какой-либо одной принципиальной позиции. Поэтому при изучении кислотно-основного взаимодействия следует иметь в виду всю совокупность теорий кислот и оснований.

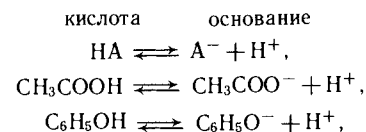
Современные представления о кислотах и основаниях являются результатом закономерного исторического развития теоретической и экспериментальной химии, а все возрастаю-

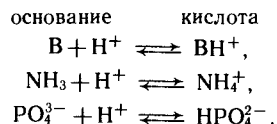
щее число экспериментальных данных привело к убеждению, что кислотно-основные взаимодействия гораздо более широко распространены, чем это было принято считать. Также очевидно, что проявление веществом того или иного кислотно-основного свойства и его интенсивность зависят от условий, прежде всего свойств растворителя и свойств взаимодействующих веществ. Кислотно-основное взаимодействие и его количественная оценка наиболее полно описываются двумя взаимно дополняющимися теориями: 1) теорией Бренстеда — Лоури для водородных кислот, для которых количественную оценку кислотно-основного взаимодействия разработали Шатенштейн и Измайлов (1949 г.); 2) теорией Льюиса для кислот, не содержащих протонов, для которых количественную оценку кислотно-основного взаимодействия разработали Пирсон (1963 г.) и другие ученые.

Для аналитической химии теория кислот и оснований имеет первостепенное значение хотя бы уже потому, что титриметрическое определение кислот и оснований является одной из наиболее часто встречающихся аналитических задач. Знание теоретических основ кислотно-основного взаимодействия облегчает выбор оптимальных условий титрования кислот, оснований и их смесей (выбор растворителя, титранта, метода и средства фиксации конца титрования и т. д.), а также позволяет дать количественную оценку процессов кислотно-основного взаимодействия. Однако значение теории кислот и оснований отнюдь не ограничивается сферой интересов метода кислотно-основного титрования и аналитической химии. Достаточно отметить, что одним из важнейших условий протекания реакций обмена, окисления — восстановления, комплексообразования, катализа в живой и неживой природе является кислотность среды. Таким образом, теория кислот и оснований имеет большое значение не только для аналитической химии, но и для многих других разделов химии.

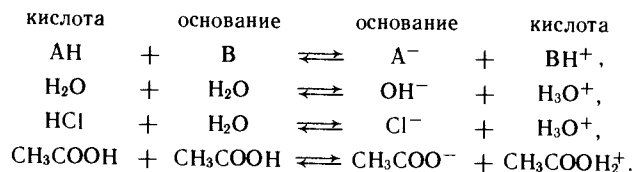
13.1.2. Протонная теория Бренстеда — Лоури

Бренстед и Лоури (1923 г.) независимо друг от друга предложили считать кислотой вещество, способное отдавать протоны (донор протонов), а основанием — вещество, способное принимать протоны (акцептор протонов):



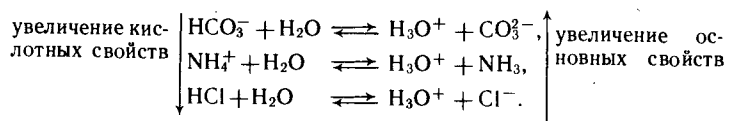


По Брестеду — Лоури потеря протона кислотой приводит к образованию соответствующего основания, которое называют сопряженным с исходной кислотой. Присоединение протона к любому основанию приводит к образованию кислоты, сопряженной с первоначальным основанием. Следовательно, взаимодействие кислоты и основания не приводит к «нейтрализации» — во всех случаях образуются новая кислота и основание:

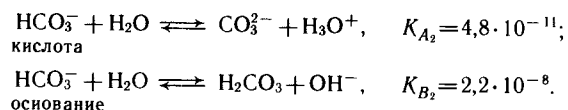


Соединение может проявлять кислотные свойства, только передав протон другому соединению, обладающему большим сродством к протону, чем основание, с которым протон связан.

Кислотой могут быть нейтральная молекула (HCl, H₃PO₄), анион (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, HCO₃⁻) или катион [H₃O⁺, NH₄⁺, Al(H₂O)₆³⁺]. Их называют Н-кислотами. Все они могут отдавать протон растворителю или протонакцепторному основанию. В воде, в частности, образуется ион гидроксония, в общем случае ониевый ион:



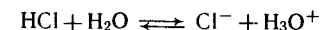
Соединения, которые могут быть как донором протонов, так и акцептором протонов, называют амфипротными. Так, H₂O является одновременно сопряженным основанием по отношению к кислоте H₃O⁺ и сопряженной кислотой по отношению к основанию OH⁻. Амфипротность в воде проявляют также анионы, получающиеся в результате диссоциации полипротонных кислот:



Так как константа равновесия второй реакции больше первой, водный раствор NaHCO₃ имеет pH > 7.

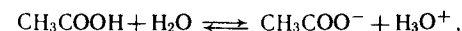
Сила кислоты в водном растворе определяется тем, насколько полно она будет отдавать протоны молекулам воды, а сила основания — насколько полно оно принимает протоны молекул воды, и оценивается константой равновесия реакции переноса протона между ними и молекулой растворителя. Чем больше константа равновесия, тем больше сила кислоты или основания. Константы равновесия обозначают для кислоты K_A, для оснований — K_B.

Хлороводород в воде



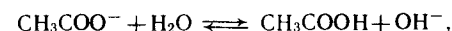
является сильной кислотой, так как передача протонов от HCl к H₂O происходит в гораздо большей степени, чем присоединение Cl⁻ к H₃O⁺, равновесие реакции смещено значительно вправо и K_A ≫ 1. Сильными в воде являются следующие кислоты: HClO₄, H₂SO₄, HI, HNO₃, HBr, HBF₄.

У слабой кислоты протондонорная способность гораздо слабее, чем у ионов гидроксония, и K_A мала:



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Сопряженное с уксусной кислотой основание — ацетат-ион принимает протон молекулы воды:

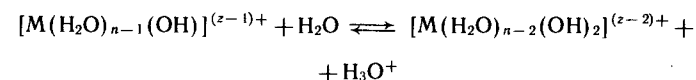
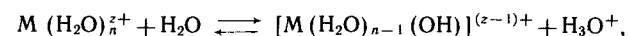


$$K_B = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

Для любой сопряженной кислотно-основной пары в водном растворе справедливо выражение

$$K_A K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14}.$$

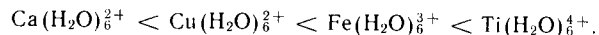
Гидратированные ионы металлов также можно рассматривать как кислоты:



и так далее вплоть до выпадения в осадок M(OH)_z.

При этом чем больше плотность заряда на ионе металла (отношение заряда иона к его радиусу), тем полнее протекает эта реакция, тем больше сила соответствующей кислоты. Например, она увеличивается в ряду следующих

аквакомплексов:



Буферные растворы, если применить к ним понятие сопряженной кислотно-основной пары, представляют собой растворы, состоящие из слабой кислоты и сопряженного с ней основания, например формиатный буфер: НСООН (кислота) + НСООНa (сопряженное основание), фосфатный буфер NaH_2PO_4 (кислота) + Na_2HPO_4 (сопряженное основание).

В аналитической химии теория протолитического равновесия для систем с участием водородных кислот (Н-кислот) наиболее применима.

Главный вывод из концепции Бренстеда — Лоури — способность соединения реагировать в качестве кислоты или основания — является функциональной характеристикой вещества, а не его абсолютным свойством. Эта теория действительна лишь для протонсодержащих растворителей и исключает из круга кислотно-основных реакций реакции с участием апротонных (не содержащих водорода) кислот.

13.1.3. Кислотно-основное взаимодействие и количественная оценка кислотности и основности

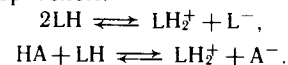
Шатенштейн и Измайлов (1949 г.) показали, что реакция между кислотами и основаниями на стадии диссоциации протекают значительно сложнее, чем это следует из теории Бренстеда. Сначала образуется молекулярное соединение за счет водородной связи между атомом водорода кислоты и электроотрицательным атомом основания, затем следует ионизация и диссоциация:



Сила водородсодержащих кислот определяется их протонодонорной способностью, а сила оснований — их протон-акцепторной способностью. Строго говоря, вещество нельзя отнести только к кислотам или основаниям. Можно лишь говорить, какие функции выполняет то или иное вещество в данном кислотно-основном процессе. В зависимости от свойств растворителя вещество может проявлять или кислотные, или основные свойства.

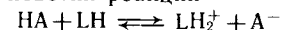
При растворении кислоты НА в растворителе, способном к автопротолизу, имеются две возможности для протонного переноса: 1) между молекулами растворителя; 2) между

кислотой и растворителем:



Если энергия, требуемая для второй реакции, меньше, чем для первой, то молекула НА будет вести себя как кислота, в противоположном случае концентрация катионов растворителя LH_2^+ не увеличивается и, следовательно, кислотный характер вещества не проявляется.

Константа равновесия реакции



может быть выражена следующим образом:

$$K^a = a_{\text{LH}_2^+} a_{\text{А}^-} / (a_{\text{НА}} a_{\text{LH}})$$

или

$$K^c = [\text{LH}_2^+] [\text{А}^-] / [\text{НА}] [\text{LH}],$$

а так как принимается, что $a_{\text{LH}} = 1$ и $[\text{LH}] = 1$, то константа кислотности равна:

$$K_A^a = a_{\text{LH}_2^+} a_{\text{А}^-} / a_{\text{НА}} \text{ или } K_A^c = [\text{LH}_2^+] [\text{А}^-] / [\text{НА}].$$

В случае заряженного акцептора — основания А^- с протонодонорной молекулой LH устанавливается следующее равновесие:



Тогда произведение констант кислотности и основности для сопряженных кислотно-основных систем в амфипротном растворителе есть константа автопротолиза:

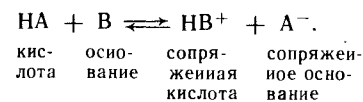
$$K_S = K_A K_B = [\text{LH}_2^+] [\text{L}^-], \quad pK_S = pK_A + pK_B.$$

Для воды $pK_W = pK_A + pK_B = 14$.

Уравнение иллюстрирует зависимость констант кислотности и основности от способности растворителя к автопротолизу. В случае инертных апротонных растворителей приведенные соотношения, естественно, не выполняются.

13.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях кислотно-основного взаимодействия, которое в общем виде можно представить как



В результате взаимодействия растворов сильных кислот и оснований раствор становится нейтральным, поэтому метод кислотно-основного титрования иногда называют методом нейтрализации. Метод кислотно-основного титрования в водной среде позволяет количественно определять многие вещества, при этом прямой метод можно использовать для титрования кислот или оснований, константы диссоциации которых не менее 10^{-7} . Использование неводных растворителей в качестве среды для кислотно-основного титрования существенно расширяет возможности метода. Путем подбора растворителя можно изменить относительную силу кислот и оснований и тем самым сделать возможным их дифференцированное определение, а также осуществлять прямое определение соединений, титрование которых в водной среде невозможно [$K_A(K_B) \leq 10^{-7}$]. Кроме того, неводные растворители и смешанные растворители на их основе могут быть средой синтеза различных соединений. Это позволяет проводить количественное определение соединений в реакционной среде без их предварительного выделения и контролировать процесс синтеза.

В методе кислотно-основного титрования различают алкалиметрию (титрант — стандартный раствор основания) и ацидиметрию (титрант — стандартный раствор кислоты). Типичны следующие варианты титрования: 1) титрование сильной кислоты сильным основанием; 2) титрование сильного основания сильной кислотой; 3) титрование слабой кислоты сильным основанием; 4) титрование слабого основания сильной кислотой; 5) титрование многоосновных кислот или многокислотных оснований; 6) титрование смесей кислот или смесей оснований разной силы.

Кривые кислотно-основного титрования позволяют проследить за качественными и количественными изменениями титруемого раствора, подобрать условия определения конкретного вещества и выбрать наиболее подходящий индикатор для фиксирования точки эквивалентности ТЭ. Эти кривые представляют собой зависимость рН раствора от объема добавляемого титранта. Для оценки кислотно-основного равновесия иногда строят логарифмические рН-диаграммы, для чего по оси абсцисс откладывают значения рН, а в области отрицательных значений оси ординат — значения десятичных логарифмов концентраций (рис. 13.1). По логарифмическим диаграммам можно определить равновесные концентрации всех компонентов кислотно-основной системы в зависимости от рН.

Независимо от варианта титрования при построении кривых рассчитывают рН на следующих четырех этапах: 1) до

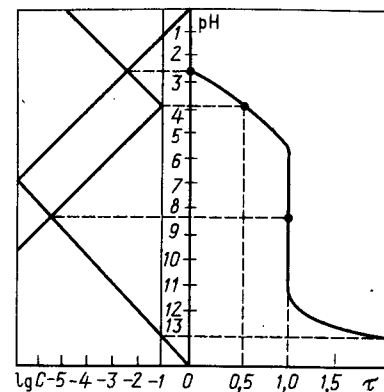


Рис. 13.1. Логарифмическая рН-диаграмма 0,01 М водного раствора бензойной кислоты ($pK_A=4,19$) (τ — степень оттитрования)

начала титрования; 2) титрование до точки эквивалентности; 3) в точке эквивалентности; 4) титрование после точки эквивалентности.

Число рассчитываемых на втором этапе точек может быть различным, но, как правило, рассчитывают рН в точках нейтрализации 50 и 99,9% титруемого вещества. На четвертом этапе, как правило, рассчитывают рН в момент добавления 0,1% избытка титранта. Значение рН, соответствующее нейтрализации 99,9% титруемого вещества, соответствует началу скачка титрования, а в момент добавления 0,1% избытка титранта — концу скачка титрования. Чем больше скачок титрования, тем точнее можно оттитровать определяемое вещество.

13.2.1. Кривые титрования сильных одноосновных протолитов

1. До начала титрования (первый этап) титруемый раствор содержит только сильную кислоту или сильное основание концентрации $C[f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]$ или $C[f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}]$, рН раствора сильной кислоты определяется концентрацией ионов водорода, обусловленной диссоциацией сильной кислоты, а также концентрацией ионов водорода, обусловленной диссоциацией воды:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

В водных растворах сильных кислот $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ пренебрежимо мала и $[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_{\text{HA}} = C[f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}$; $\text{pH} =$

$= -\lg\{C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}\}$. В растворах сильных оснований аналогично: $[\text{OH}^-] = C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}$, $\text{pOH} = -\lg\{C[f_{\text{экв}} \times (\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}\}$, $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ш}} - \text{pOH}$.

2. На втором этапе титрования число молей эквивалента титруемого вещества больше числа молей эквивалента титранта: $n[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] > n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$. В процессе титрования до точки эквивалентности титруемый раствор содержит смесь неоттитрованной сильной кислоты (или основания) и соли, образованной катионом сильного основания и анионом сильной кислоты. pH такого раствора определяется концентрацией неоттитрованной сильной кислоты (основания). Значение $[\text{H}^+]$ с учетом разбавления титруемого раствора (за счет добавления титранта) рассчитывают по формулам:

$$[\text{H}^+] = C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{ост}} = \frac{C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}V_{\text{HA}} - C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]V_{\text{B}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{B}}}$$

где V_{HA} — исходный объем раствора кислоты, мл; V_{B} — объем прибавленного раствора титранта, мл.

При титровании раствора сильного основания раствором сильной кислоты

$$[\text{OH}^-] = C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{ост}} = \frac{C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}V_{\text{B}} - C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]V_{\text{HA}}}{V_{\text{B}} + V_{\text{HA}}}$$

где V_{B} — исходный объем раствора основания, мл; V_{HA} — объем прибавленного раствора титранта, мл;

$$[\text{H}^+] = K_{\text{ш}}(V_{\text{B}} + V_{\text{HA}}) / \{C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}}V_{\text{B}} - C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]V_{\text{HA}}\}$$

3. В точке эквивалентности (третий этап) в титруемом растворе находится только негидролизующаяся соль $n[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] = n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$. pH определяется значением

$$[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \text{ или } [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} \text{ при титровании сильных оснований: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{ш}}} = 10^{-7}, \text{ pH} = 7.$$

4. После точки эквивалентности (четвертый этап) в титруемом растворе находятся негидролизующаяся соль и избыточное количество титранта — сильного основания или сильной кислоты при титровании сильных оснований $n[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}] < n[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]$. Поэтому $[\text{OH}^-]$ определяется концентрацией основания с учетом разбавления:

$$[\text{OH}^-] = C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{изб}} = \{C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]V_{\text{B}} - C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исх}}V_{\text{HA}}\} / (V_{\text{B}} + V_{\text{HA}}),$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{ш}} / [\text{OH}^-].$$

При титровании раствора сильного основания раствором

сильной кислоты

$$[\text{H}^+] = C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{изб}} = \{C[f_{\text{экв}}(\text{HA})\text{HA}]V_{\text{HA}} - C[f_{\text{экв}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исх}} \times V_{\text{B}}\} / (V_{\text{HA}} + V_{\text{B}})$$

Пример 1. Кривая титрования 100,00 мл 0,1000 М раствора HCl 0,2000 М раствором NaOH.

1-й этап:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ моль/л, pH} = -\lg 10^{-1} = 1,00.$$

2-й этап: а) оттитровано 50% HCl (т. е. 50 мл). Для нейтрализации 50 мл 0,1000 М раствора HCl необходим объем 0,2000 М раствора NaOH, равный

$$V_{\text{NaOH}} = 50 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 25 \text{ мл,}$$

$$[\text{H}^+] = 0,1000 \cdot 100,00 - 0,2000 \cdot 25,00 / (100,00 + 25,00) =$$

$$= 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 2 - \lg 4,00 = 1,39;$$

б) начало скачка титрования — оттитровано 99,9% HCl (т. е. 99,9 мл). Для нейтрализации 99,9 мл 0,1000 М раствора HCl необходим объем 0,2000 М раствора NaOH, равный

$$V_{\text{NaOH}} = 99,9 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 49,95 \text{ мл,}$$

$$[\text{H}^+] = 0,1000 \cdot 100,00 - 0,2000 \cdot 49,95 / (100,00 + 49,95) =$$

$$= 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 5 - \lg 6,66 = 4,17.$$

3-й этап: оттитровано 100% HCl (т. е. 100 мл). Для нейтрализации 100 мл 0,1000 М раствора HCl необходим объем 0,2000 М раствора NaOH, равный

$$V_{\text{NaOH}} = 100 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 50 \text{ мл,}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л, pH} = 7,00.$$

4-й этап: конец скачка титрования — добавлено 0,1% избытка раствора NaOH, т. е. $50 \cdot 0,1 / 100 = 0,05$ мл. Тогда

$$[\text{OH}^-] = 0,05 \cdot 0,2000 / (100,00 + 50,05) = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 6,66 = 4,17; \text{ pH} = 14,00 - 4,17 = 9,83.$$

Расчетные данные сведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1. Данные для расчета кривой титрования раствора HCl раствором NaOH

Оттитровано 0,1000 М раствора HCl, %	Прибавлено 0,2000 М раствора NaOH, мл	Объем раствора в колбе для титрования, мл	Качественный состав раствора в колбе для титрования	pH
0	0	100,00	HCl	1,00
50,0	25,0	125,00	HCl _{ост} + NaCl	1,39
99,9	49,95	149,95	То же	4,17
100,0	50,00	150,00	NaCl	7,00
100,1	50,05	150,05	NaOH _{изб} + NaCl	9,83

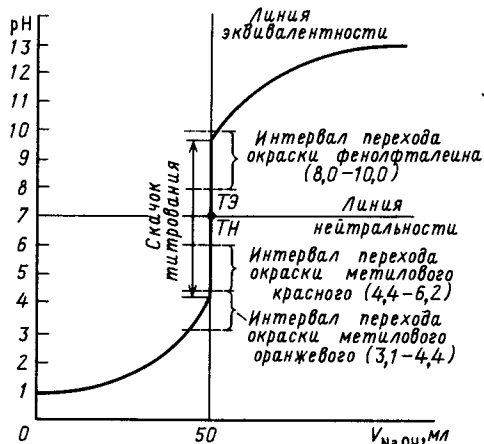


Рис. 13.2. Кривая титрования 0,1000 М раствора HCl 0,2000 М раствором NaOH

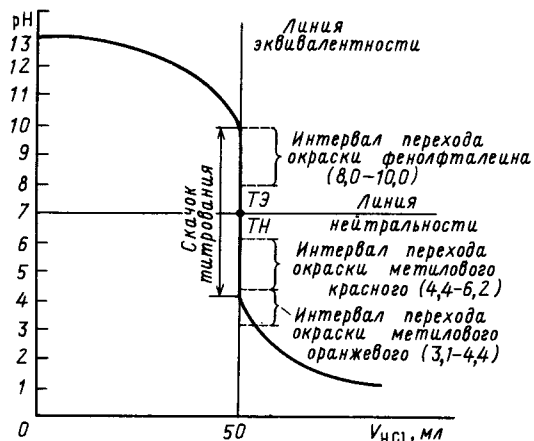


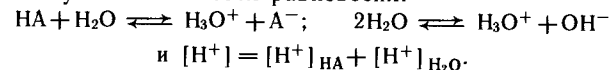
Рис. 13.3. Кривая титрования 0,1000 М раствора NaOH 0,2000 М раствором HCl

Кривые титрования сильных одноосновных протолитов характеризуются большим скачком титрования (5—6 единиц pH), а также совпадением точки эквивалентности ТЭ с точкой нейтральности ТН* (рис. 13.2, 13.3). Кривые симметричны относительно ТН.

* ТН — точка на кривой титрования, в которой pH=7.

13.2.2. Кривые титрования слабых одноосновных протолитов

1. До начала титрования (первый этап) раствор содержит только слабую кислоту или слабое основание концентрации $C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]$ или $C [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}]$. В водном растворе слабой кислоты устанавливаются равновесия:



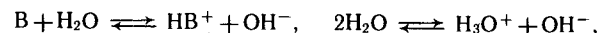
В присутствии кислоты HA ($K_A > K_{\text{H}_2\text{O}}$) диссоциация воды подавлена и $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ можно пренебречь, тогда

$$[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_{\text{HA}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+]_{\text{HA}} = [\text{A}^-],$$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$$\text{и} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_A [\text{HA}]}.$$

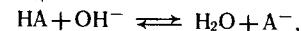
Если $[\text{H}^+]$ составляет не более 5% $C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]$, можно принять $[\text{HA}] \approx C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исx}}$ и $[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исx}}}$. Для водного раствора слабого основания B соответственно:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B C [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исx}}},$$

$$[\text{H}^+] = K_W / \sqrt{K_B C [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}]_{\text{исx}}}.$$

2. На втором этапе титрования число молей эквивалента титруемого вещества больше числа молей эквивалента титранта: $n [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}] > n [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}]$. В процессе титрования протекает реакция



образуется соль слабой кислоты и сильного основания (A^- — анионное основание) в количестве, эквивалентном количеству добавленного титранта (раствора сильного основания):

$$[\text{A}^-] = C [f_{\text{эkv}}(\text{A}^-)\text{A}^-] = C [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}] V_{\text{B}} / (V_{\text{HA}} + V_{\text{B}})$$

(с учетом разбавления).

Кроме того, в растворе остается определенное количество не нейтрализованной слабой кислоты:

$$[\text{HA}]_{\text{ост}} = C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{ост}} = \{C [f_{\text{эkv}}(\text{HA})\text{HA}]_{\text{исx}} V_{\text{HA}} - C [f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}] V_{\text{B}}\} / (V_{\text{HA}} + V_{\text{B}}),$$

где V_{HA} — исходный объем раствора кислоты, мл; V_{B} — объем прибавленного раствора титранта, мл.

Таким образом, в каждый момент титрования, вплоть до точки эквивалентности, в растворе находятся слабая кислота и ее соль, т. е. буферный раствор. Подставляя

выражения для нахождения $C[f_{\text{экр}}(A^-)A^-]$ и $C[f_{\text{экр}} \times (HA)HA]_{\text{ост}}$ в формулу для вычисления $[H^+]$ буферного раствора (см. разд. 2.1), получим:

$$[H^+] = K_A \{ C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA} - C[f_{\text{экр}}(B)B] V_B \} / \{ C[f_{\text{экр}}(B)B] V_B \}.$$

Соответственно при титровании раствора слабого основания В сильной кислотой образуется соль сильной кислоты и слабого основания (BH^+ — катионная кислота) в количестве, эквивалентном количеству добавленного титранта (раствора кислоты):

$$[BH^+] = C[f_{\text{экр}}(BH^+)(BH^+)] = C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} / (V_B + V_{HA}).$$

Кроме того, в растворе остается определенное количество не нейтрализованного слабого основания:

$$[B]_{\text{ост}} = C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{ост}} = \{ C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{исх}} V_B - C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} \} / (V_B + V_{HA}).$$

В результате в растворе в каждый момент титрования находятся слабое основание и его соль, т. е. буферный раствор. Тогда

$$[OH^-] = K_B \{ C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{исх}} V_B - C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} \} / \{ C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} \},$$

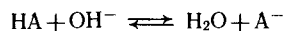
$$[H^+] = K_{\Psi} C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} / K_B \{ C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{исх}} V_B - C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} \},$$

где V_B — исходный раствор основания, мл; V_{HA} — объем прибавленного раствора титранта (кислота), мл.

3. В точке эквивалентности (третий этап)

$$n [f_{\text{экр}}(HA)HA] = n [f_{\text{экр}}(B)B]$$

в результате реакции



образуется соль A^- слабой кислоты и сильного основания, гидролизующаяся по аниону. Для таких солей (см. разд. 2.1):

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\Psi} C[f_{\text{экр}}(A^-)A^-] / K_A},$$

$$[A^-] = C[f_{\text{экр}}(A^-)A^-] = C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA} / (V_{HA} + V_B) = C[f_{\text{экр}}(B)B] V_B / (V_{HA} + V_B).$$

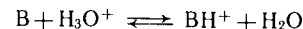
Тогда

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\Psi} C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA} / [K_A (V_{HA} + V_B)]},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\Psi} K_A (V_{HA} + V_B) / [C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA}]}.$$

Соответственно при титровании раствора слабого основания В сильной кислотой в точке эквивалентности в результате

реакции



в растворе образуется соль BH^+ сильной кислоты и слабого основания, гидролизующаяся по катиону. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_{\Psi} C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{исх}} V_B / [K_B (V_B + V_{HA})]}$$

4. При титровании слабой кислоты раствором сильного основания после точки эквивалентности (четвертый этап)

$$n [f_{\text{экр}}(HA)HA] < n [f_{\text{экр}}(B)B]$$

в растворе находятся соль и избыток титранта:

$$[OH^-] = [OH^-]_B + [OH^-]_{A^-}; \quad [OH^-]_{A^-} \text{ можно не учитывать.}$$

Тогда с учетом разбавления

$$[OH^-] = C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{изб}} = \{ C[f_{\text{экр}}(B)B] V_B - C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA} \} / (V_{HA} + V_B),$$

$$[H^+] = K_{\Psi} (V_{HA} + V_B) / \{ C[f_{\text{экр}}(B)B] V_B - C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{исх}} V_{HA} \}.$$

При титровании слабого основания сильной кислотой после точки эквивалентности в растворе находится избыточное количество сильной кислоты, $[H^+]_{BH^+}$ можно пренебречь.

$$[H^+] = C[f_{\text{экр}}(HA)HA]_{\text{изб}} = \{ C[f_{\text{экр}}(HA)HA] V_{HA} - C[f_{\text{экр}}(B)B]_{\text{исх}} V_B \} / (V_B + V_{HA}).$$

Пример 2. Кривая титрования 100,00 мл 0,1000 М раствора CH_3COOH ($K_A = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,2000 М раствором NaOH.

1-й этап:

$$[H^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$pH = 3 - \lg 1,31 = 2,88.$$

2-й этап: а) оттитровано 50% CH_3COOH (т. е. 50 мл). Для нейтрализации 50 мл 0,1000 М раствора CH_3COOH необходим объем 0,2000 М раствора NaOH, равный:

$$V_{NaOH} = 50 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 25 \text{ мл,}$$

$$[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 \cdot 0,1000 - 25,00 \cdot 0,2000) / (0,2000 \cdot 25,00) = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$pH = 5 - \lg 1,74 = 4,76;$$

б) начало скачка титрования — оттитровано 99,9% CH_3COOH (т. е. 99,9 мл). Для нейтрализации 99,9 мл 0,1000 М раствора CH_3COOH необходим объем 0,2000 М раствора NaOH, равный:

$$V_{NaOH} = 99,9 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 49,95 \text{ мл,}$$

$$[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 \cdot 0,1000 - 49,95 \cdot 0,2000) / (0,2000 \cdot 49,95) = 0,17 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$pH = 7 - \lg 0,17 = 7,77.$$

3-й этап: оттитровано 100% CH_3COOH (т. е. 100 мл). Для нейтрализации 100 мл 0,1000 М раствора CH_3COOH необходим

объем 0,2000 М раствора NaOH, равный

$$V_{\text{NaOH}} = 100 \cdot 0,1000 / 0,2000 = 50 \text{ мл,}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} (100,00 + 50,00) / (0,1000 \cdot 100,00)} =$$

$$= 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 9 - \lg 1,61 = 8,80.$$

4-й этап: конец скачка титрования — добавлено 0,1% избытка раствора NaOH, т. е. $50 \cdot 0,1 / 100 = 0,05$ мл. Тогда

$$[\text{OH}^-] = 0,05 \cdot 0,2000 / (100,00 + 50,05) = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 6,66 = 4,17; \text{pH} = 14,00 - 4,17 = 9,83.$$

Расчетные данные сведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2. Данные для расчета кривой титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH

Оттитровано 0,1000 М раствора CH_3COOH , %	Прибавлено 0,2000 М раствора NaOH, мл	Объем раствора в колбе для титрования, мл	Качественный состав раствора в колбе для титрования	pH
0	0	100,00	CH_3COOH	2,88
50,0	25,00	125,00	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{изб}} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,76
99,9	49,95	149,95	То же	7,77
100,0	50,00	150,00	CH_3COONa	8,80
100,1	50,05	150,05	$\text{NaOH}_{\text{изб}} + \text{CH}_3\text{COONa}$	9,83

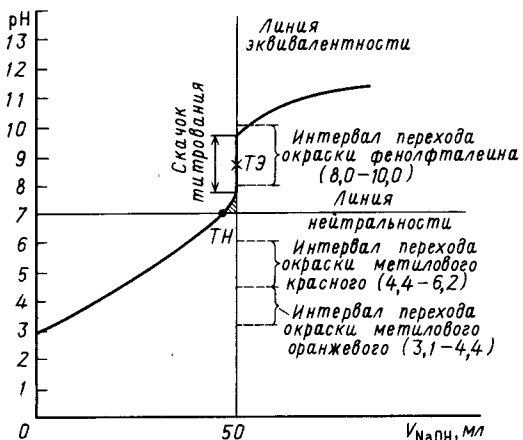


Рис. 13.4. Кривая титрования 0,1000 М раствора CH_3COOH ($K_A = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,2000 М раствором NaOH

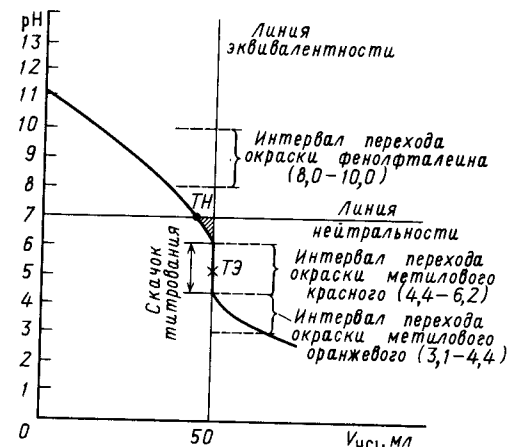


Рис. 13.5. Кривая титрования 0,1000 М водного раствора аммиака ($K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$) 0,2000 М раствором HCl

Кривые титрования слабых одноосновных кислот (одно-кислотных оснований) растворами сильных оснований (сильных кислот) характеризуются небольшим скачком титрования (2—3 единицы pH), несовпадением ТЭ и ТН, равенством $[\text{H}^+] = K_A$ и, соответственно, $[\text{OH}^-] = K_B$ в момент 50%-й нейтрализации титруемого компонента, так как в этот момент концентрации кислоты и соли (или, соответственно, основания и соли), находящихся в растворе, равны, и наличием треугольника, образующегося в результате пересечения кривой титрования, линии нейтральности и линии эквивалентности (рис. 13.4, 13.5).

13.2.3. Кривые титрования смесей кислот (оснований)

Раздельное титрование смеси кислот (оснований) в воде возможно, если отношение их констант диссоциации не меньше 10^4 [константы диссоциации титруемых (оснований) должны быть не менее 10^{-7}]. При этих условиях сначала титруется более сильная кислота, а затем — более слабая. Это можно показать на примере простого расчета. Предположим, что начальные концентрации двух кислот $[\text{HA}_1] = [\text{HA}_2] = 10^{-1}$ моль/л, $K_{A1} > K_{A2}$. Кислота HA_2 должна вступить в реакцию титрования только после того, как будет оттитрована практически вся более сильная кислота

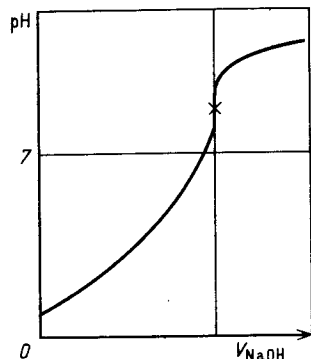


Рис. 13.6. Кривая титрования смеси 0,1 М молочной ($K_1 = 1,50 \cdot 10^{-4}$) и уксусной ($K_2 = 1,74 \cdot 10^{-5}$) кислот 0,1 М раствором NaOH ($K_1:K_2 < 10^4$)

HA_1 , т. е. концентрация HA_1 понизится до 10^{-5} моль/л. Тогда в момент, когда начнет оттитровываться кислота HA_2 , концентрации кислот будут: $[HA_1] = 10^{-5}$ моль/л и $[HA_2] = 10^{-1}$ моль/л. Выразим концентрацию ионов водорода в этот момент через K_{A_1} и K_{A_2} :

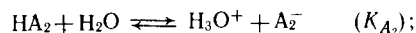
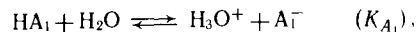
$$[H^+] = K_{A_1} [HA_1] / [A_1^-]; \quad [H^+] = K_{A_2} [HA_2] / [A_2^-]$$

и, приравняв их, получим:

$$K_{A_1} / K_{A_2} = [HA_2] / [HA_1] = 10^{-1} / 10^{-5} = 10^4.$$

На кривой титрования будет наблюдаться соответствующее число скачков рН. При соотношении констант меньше 10^4 на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий суммарному титрованию кислот или оснований (рис. 13.6).

Рассмотрим расчет кривой титрования смеси двух слабых одноосновных кислот HA_1 и HA_2 разной силы ($K_{A_1} > K_{A_2}$) с одинаковой начальной концентрацией. Диссоциация каждой кислоты в воде протекает в соответствии с уравнением реакции:



$$K_{A_1} = [H_3O^+] [A_1^-] / [HA_1]; \quad K_{A_2} = [H_3O^+] [A_2^-] / [HA_2].$$

1. До начала титрования (первый этап):

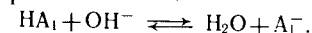
$$[H^+] = [H^+]_{HA_1} + [H^+]_{HA_2} + [H^+]_{H_2O},$$

однако рН раствора определяется диссоциацией более сильной из двух кислот, например HA_1 , подавляющей диссоциацию более слабой кислоты и воды. Расчет в этом случае

проводят так же, как для раствора одной слабой кислоты (HA_1):

$$[H^+] = \sqrt{K_{A_1} C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1]}.$$

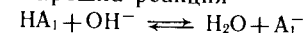
2. В процессе титрования (второй этап) до первой точки эквивалентности сначала титруется только более сильная кислота HA_1 . Неоттитрованная часть кислоты HA_1 и соль, образующаяся при нейтрализации кислоты, образуют буферный раствор:



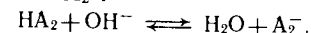
Тогда

$$[H^+] = K_{A_1} C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1]_{\text{ост}} / C [f_{\text{экр}}(A_1^-) A_1^-].$$

3. К первой точке эквивалентности (третий этап) практически полностью прошла реакция



с образованием соли A_1^- . Однако в момент, когда $[H^+]_{HA_1}$ станет равной $[H^+]_{HA_2}$, начнет титроваться кислота HA_2 с образованием соли A_2^- :



Полнота оттитровывания кислоты HA_1 к этому моменту тем больше, чем больше отношение $K_{A_1} : K_{A_2}$. Если общий расход титранта принять за 100%, то на реакцию титрования HA_1 затрачено $X\%$, а на частичное титрование HA_2 $(100 - X)\%$. Тогда

$$[A_1^-] = (X/100) C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1] \quad \text{и} \quad [A_2^-] = [(100 - X)/100] \times \\ \times C [f_{\text{экр}}(HA_2) HA_2];$$

$$[HA_1] + [A_1^-] = C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1]; \quad [HA_2] + [A_2^-] = \\ = C [f_{\text{экр}}(HA_2) HA_2];$$

$$[HA_1] = C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1] (100 - X) / 100;$$

$$[HA_2] = XC [f_{\text{экр}}(HA_2) HA_2] / 100.$$

Из выражений для констант диссоциации кислот HA_1 и HA_2 следует:

$$[H^+] = K_{A_1} [HA_1] / [A_1^-] \quad \text{и} \quad [H^+] = K_{A_2} [HA_2] / [A_2^-].$$

Перемножив эти выражения, получим:

$$[H^+]^2 = K_{A_1} K_{A_2} [HA_1] [HA_2] / [A_1^-] [A_2^-].$$

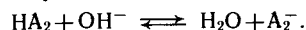
Подставляя в это уравнение значения $[HA_1]$, $[HA_2]$, $[A_1^-]$ и $[A_2^-]$, получим:

$$[H^+]^2 = \frac{100C [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1] (100 - X) C [f_{\text{экр}}(HA_2) HA_2] 100X}{XC [f_{\text{экр}}(HA_1) HA_1] 100 \cdot 100 (100 - X) C [f_{\text{экр}}(HA_2) HA_2]} K_{A_1} K_{A_2},$$

г. е. в первой точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{A_1} K_{A_2}}; \quad \text{pH} = (\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2}) / 2.$$

4. Дальнейшее прибавление раствора сильного основания после первой точки эквивалентности (четвертый этап) приводит к образованию нового буферного раствора, состоящего из неоттитрованной части кислоты HA_2 и соли, образующейся в результате реакции



Тогда

$$[\text{H}^+] = K_{A_2} C [f_{\text{эkv}}(\text{HA}_2) \text{HA}_2]_{\text{ост}} / C [f_{\text{эkv}}(\text{A}_2^-) \text{A}_2^-].$$

5. Во второй точке эквивалентности практически полностью оттитрована кислота HA_2 с образованием соли A_2^- , гидролизующейся по аниону (пятый этап). Для таких солей

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\Psi} K_{A_2} / C [f_{\text{эkv}}(\text{A}_2^-) \text{A}_2^-]}.$$

6. При титровании после второй точки эквивалентности (шестой этап) pH раствора определяется концентрацией избытка прибавленного раствора титранта, раствора сильного основания:

$$[\text{OH}^-] = C [f_{\text{эkv}}(\text{B}) \text{V}]_{\text{изб}}; \quad [\text{H}^+] = K_{\Psi} / [\text{OH}^-].$$

Все расчеты обычно проводят с учетом разбавления титруемого раствора. При расчете pH вблизи первой точки эквивалентности (в пределах скачка титрования) необходимо учитывать факт совместного титрования двух кислот в этой области. Аналогичные рассуждения могут быть применены и при построении кривых титрования смесей слабых оснований.

При построении кривой титрования смеси сильной и слабой одноосновных кислот (или, соответственно, оснований) с одинаковой начальной концентрацией до начала титрования и в процессе титрования до первой точки эквивалентности сильная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты и можно принять, что $[\text{H}^+]$ раствора равна концентрации сильной кислоты. Таким образом, расчет и построение участка кривой до первой точки эквивалентности аналогичны случаю титрования индивидуального раствора сильной кислоты. В первой точке эквивалентности в растворе находятся негидролизующаяся соль и слабая кислота, поэтому далее $[\text{H}^+]$ вычисляют аналогично случаю титрования слабой одноосновной кислоты. На кривой титрования смеси сильной и слабой одноосновных кислот величина первого скачка, соответствующего титрованию сильной кислоты, меньше, чем в случае титрования индивидуальной сильной кислоты. Это объясняется: 1) наличием в растворе в первой точке экви-

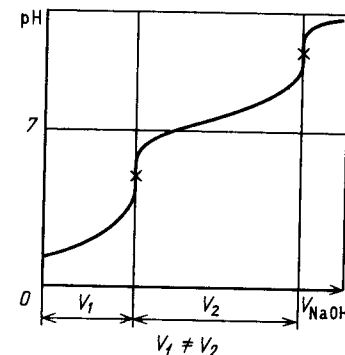


Рис. 13.7. Кривая титрования смеси 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH ($K_A = 1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М раствором NaOH. V_1 и V_2 — объемы раствора NaOH, израсходованного на титрование кислот

валентности слабой кислоты, что дает $\text{pH} < 7$; 2) образованием буферного раствора при добавлении первых порций сильного основания после первой точки эквивалентности, что обуславливает более низкие значения pH в конце скачка титрования по сравнению со случаем титрования индивидуальной сильной кислоты.

Раздельное титрование смеси сильной и слабой кислот (оснований) возможно при условии, что константа диссоциации слабой кислоты (основания) находится в пределах $10^{-4} \div 10^{-7}$ (рис. 13.7).

13.2.4. Кривые титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований

Диссоциация многоосновных кислот (многокислотных оснований) в водном растворе протекает ступенчато, каждая из ступеней характеризуется своей константой диссоциации.

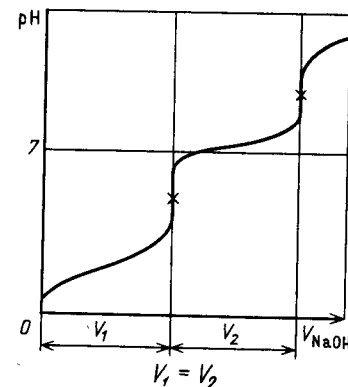


Рис. 13.8. Кривая титрования 0,1 М раствора малеиновой кислоты $[K_1:K_2 = 1,20 \cdot 10^{-2} / (6,00 \cdot 10^{-7}) = 2 \cdot 10^4]$ 0,1 М раствором NaOH

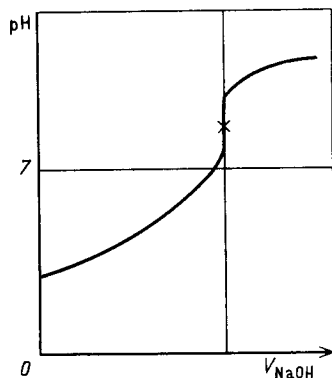
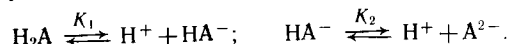


Рис. 13.9. Кривая титрования 0,1 М раствора щавелевой кислоты [$K_1:K_2=5,6 \cdot 10^{-2}/(5,4 \cdot 10^{-5})=10^3$] 0,1 М раствором NaOH

Для двухосновной кислоты H_2A , например,

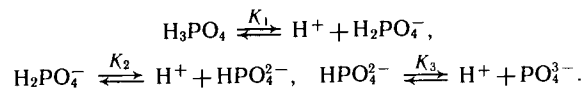


Если отношение $K_1:K_2 \geq 10^4$, то при титровании раствора двухосновной кислоты раствором сильного основания (или двухкислотного основания раствором сильной кислоты) на кривой будут наблюдаться два скачка pH, аналогично титрованию смеси двух различных кислот (оснований). На рис. 13.8 представлена кривая титрования малеиновой кислоты раствором NaOH. Кривая характеризуется наличием двух четких скачков титрования, так как $K_1:K_2=2 \cdot 10^4$. При титровании щавелевой кислоты раствором NaOH (рис. 13.9) $K_1:K_2=10^3$, на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий суммарному титрованию первой и второй ступеней диссоциации щавелевой кислоты.

Таким образом, расчет pH по этапам титрования при титровании многоосновных кислот (многокислотных оснований) проводится аналогично титрованию смеси кислот (оснований).

Пример 3. Кривая титрования 100,00 мл 0,1000 М раствора ортофосфорной кислоты 0,2000 М раствором NaOH.

Диссоциация ортофосфорной кислоты протекает следующим образом:



Отношение $K_1:K_2 \approx 10^5$ и $K_2:K_3 \approx 10^5$, но $K_3 < 10^{-7}$, и на кривой титрования будут только два скачка (рис. 13.10). Расчетные данные приведены в табл. 13.3.

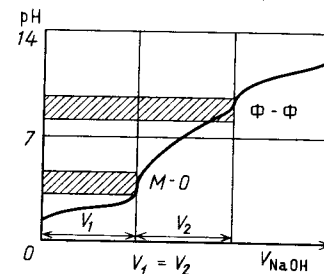
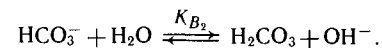
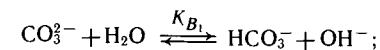


Рис. 13.10. Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH

При титровании смеси сильной кислоты, например HCl, с фосфорной раствором NaOH на кривой титрования наблюдаются два скачка (рис. 13.11), первый соответствует суммарной нейтрализации HCl и H_3PO_4 по первой ступени диссоциации (так как $K_1 > 10^{-4}$), второй — нейтрализации H_3PO_4 по второй ступени диссоциации. Расчет кривых многокислотных оснований аналогичен расчету кривых титрования многоосновных кислот. Для примера рассмотрим расчет кривой титрования раствора карбоната натрия раствором HCl. Для Na_2CO_3 $K_{B_1}=2,08 \cdot 10^{-4}$ и $K_{B_2}=2,22 \cdot 10^{-8}$, $K_{B_1}:K_{B_2}=10^4$, что дает возможность оттитровать эту соль по ступеням:



При расчете pH исходного раствора Na_2CO_3 второй ступенью протонирования можно пренебречь. Тогда

$$[OH^-] = \sqrt{K_{B_1} C [f_{\text{экр}}(Na_2CO_3) Na_2CO_3]},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w K_{A_1} / C [f_{\text{экр}}(Na_2CO_3) Na_2CO_3]}.$$

В процессе титрования образуется буферный раствор, состоящий из неоттитрованного основания CO_3^{2-} и сопряженной с ним кислоты HCO_3^- . Расчет $[OH^-]$ проводят по формуле для расчета $[OH^-]$ буферных растворов.

В первой точке эквивалентности образуются гидрокарбонат-ионы, расчет $[H^+]$ проводят аналогично расчету для случая титрования многоосновных кислот. Дальнейшее прибавление раствора кислоты приводит к образованию буферного раствора: $HCO_3^- + H_2CO_3$. Во второй точке эквивалент-

Таблица 13.3. Данные для расчета кривой титрования раствора H_3PO_4 раствором $NaOH$

Этапы титрования	Качественный состав раствора в колбе для титрования	Расчетная формула для $[H^+]$	pH
До начала титрования	H_3PO_4	$[H^+] = \sqrt{K_1 C [f_{\text{эвс}}(H_3PO_4)H_3PO_4]}$	1,57
Нейтрализовано H_3PO_4	$50\% H_3PO_4_{\text{ост}} + NaH_2PO_4$	$[H^+] = K_1 \frac{C [f_{\text{эвс}}(H_3PO_4)H_3PO_4]_{\text{ост}}}{C [f_{\text{эвс}}(NaH_2PO_4)NaH_2PO_4]}$	2,15
1-я точка эквивалентности	NaH_2PO_4	$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$	4,04
2-я точка эквивалентности	Na_2HPO_4	$[H^+] = \sqrt{K_2 K_3}$	9,75
3-я точка эквивалентности	Na_3PO_4	$[H^+] = \sqrt{C \frac{K_1 K_2 K_3}{[f_{\text{эвс}}(Na_3PO_4)Na_3PO_4]}}$	12,60

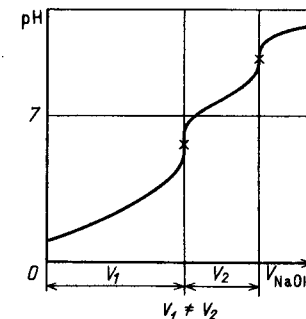


Рис. 13.11. Кривая титрования смеси 0,1 М HCl и 0,1 М H_3PO_4 ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3} > 10^{-4}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} < 10^{-4}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$) 0,1 М раствором $NaOH$

ности в растворе находятся угольная кислота и хлорид натрия, $[H^+]$ вычисляются так же, как для слабых одноосновных кислот.

После второй точки эквивалентности добавленный избыток титранта подавляет диссоциацию слабой угольной кислоты и $[H^+] = C [1/2 HCl(HCl)]$.

При титровании многоосновных кислот (или многокислотных оснований) по ступеням, так же как при титровании смесей кислот (или оснований), расчет pH вблизи первой и второй точек эквивалентности (в пределах скачка титрования) необходимо проводить по формулам, учитывающим совместное титрование кислоты (основания) по обеим ступеням.

13.2.5. Влияние различных факторов на кривые титрования

Ход кривых титрования (а также скачок титрования) зависят от силы титруемой кислоты или основания (K_A , K_B),

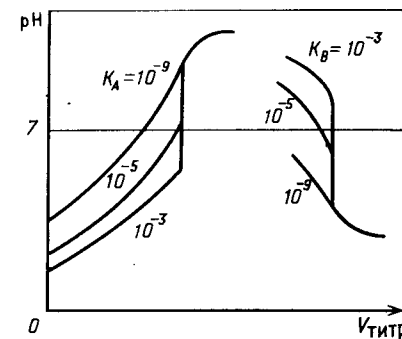
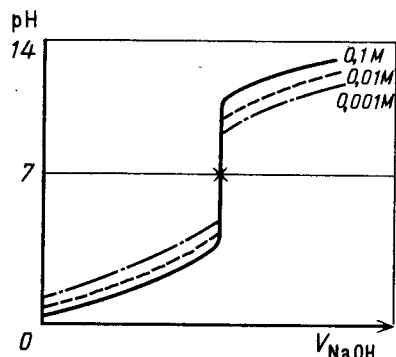


Рис. 13.12. Зависимость скачка титрования от K_A (K_B) титруемых кислот (оснований) (0,1 М растворы)

Рис. 13.13. Скачок титрования в зависимости от концентрации титруемого раствора HCl (титрант — раствор NaOH соответствующих концентраций)



концентрации титруемых веществ и титранта и температуры раствора.

Скачок титрования уменьшается с уменьшением K_A кислоты или, соответственно, K_B основания. Так, при титровании 0,1 M растворов сильных кислот и оснований скачок титрования составляет около 6 единиц pH, если K_A (K_B) = 10^{-3} , то скачок уменьшается до 3—4 единиц pH; при K_A (K_B) = 10^{-5} он составляет всего 2—2,5 единицы pH; при K_A (K_B) = 10^{-7} — 10^{-9} скачок титрования вырождается в точку и определение конца титрования становится практически невозможным (рис. 13.12).

Скачок титрования увеличивается с увеличением концентрации титруемого раствора или титранта. Так, при титровании 0,1 M раствора сильной кислоты раствором сильного

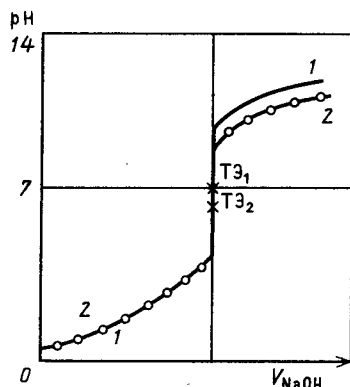


Рис. 13.14. Скачок титрования 0,1 M раствора сильной одноосновной кислоты (HCl) 0,1 M раствором NaOH при 25 (1) и 100 °C (2)

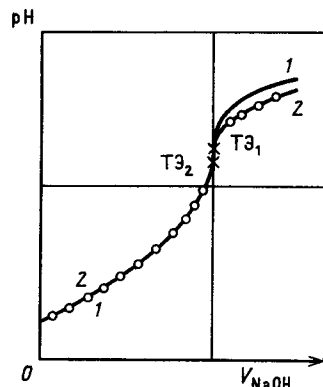


Рис. 13.15. Скачок титрования 0,1 M раствора слабой одноосновной кислоты (CH_3COOH) 0,1 M раствором NaOH при 25 (1) и 100 °C (2)

основания и наоборот скачок титрования составляет около 6 единиц pH, при 0,01 и 0,001 M — соответственно 3,4 и 1,4 единицы pH, при 0,0001 M скачок титрования вырождается в точку (рис. 13.13).

С повышением температуры раствора увеличиваются концентрационные константы равновесия реакции диссоциации, например ионное произведение воды (25 °C — $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$; 100 °C — $K_w = 55,00 \cdot 10^{-14}$), при этом сужается естественная шкала кислотности воды, и если нейтральная среда при 25 °C характеризуется $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, то при 100 °C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 7,41 \cdot 10^{-7}$. Это приводит к уменьшению диапазона pH кривых титрования и уменьшению скачка титрования (рис. 13.14, 13.15).

13.2.6. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы

Способы фиксирования точки эквивалентности в методе кислотно-основного титрования основаны на использовании резкого изменения pH вблизи точки эквивалентности. Определить точку эквивалентности можно двумя способами: 1) визуально (индикаторный способ) и 2) инструментально (потенциометрическое, кондуктометрическое, спектрофотометрическое и другие виды титрования). При визуальном определении применяют кислотно-основные индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты (HInd) или основания (Ind), окраска которых изменяется при изменении pH среды. В соответствии с хромофорной теорией, предложенной О. Виттом, цветность органических соединений, в частности кислотно-основных индикаторов, обусловлена наличием в них ненасыщенных групп типа $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ и других, называемых хромофорами. Углубление окраски индикатора связано с наличием в их структуре групп типа $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и других, называемых ауксохромами. Реакции протонного переноса для таких соединений сопровождаются структурными изменениями с образованием, исчезновением или изменением структуры хромофорных групп.

Согласно современным представлениям, цветность органических соединений, в том числе и кислотно-основных индикаторов, определяется избирательным поглощением молекулами соединений квантов света в видимой части спектра ($\lambda = 400-760$ нм). При этом поглощение квантов света обусловлено электронными переходами в молекулах соединений и окраска соединений зависит от строения и структуры их молекул. При наличии в молекулах органи-

ческих соединений простых двойных связей поглощение света происходит в далекой ультрафиолетовой части спектра, соединение не окрашено. При наличии открытых или замкнутых систем сопряженных двойных связей происходит делокализация π -электронов и поглощение света происходит уже в более длинноволновой части спектра, так как энергия возбуждения π -электронов уменьшается до величин, соответствующих квантам видимого света (соединение окрашено). Введение в молекулу органического соединения электроно-

акцепторных ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, >C=O — хромофоры) или

электронодонорных ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{Br}$ — ауксохромы) заместителей оказывает поляризующее действие на цепи сопряженных двойных связей, что приводит к уменьшению энергии ($h\nu$), необходимой для возбуждения π -электронов, до уровня квантов видимой части спектра, т. е. обуславливает возникновение или изменение окраски ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход). Так, индикатор феноловый красный ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$) при $\text{pH} = 4$ имеет желтую окраску, а бромфеноловый синий ($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5$) — фиолетовую, т. е. введение электронодонорного заместителя ($-\text{Br}$) в фенольное кольцо вызвало сдвиг полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (батохромный эффект) и, следовательно, углубление окраски.

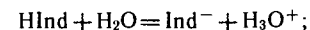
При изменении pH раствора влияние поляризующих заместителей может быть усилено или подавлено вследствие ионизации, что приводит к углублению или ослаблению окраски соединения. В щелочной среде, например, значительно усиливается электронодонорность оксигруппы, кислотной которой приобретает эффективный отрицательный заряд: $-\ddot{\text{O}}\text{H} \rightarrow :\text{O}^-$. Так, *n*-нитрофенол ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$) — бес-

цветен ($\lambda_{\text{макс}} = 315$ нм), а в щелочной среде вследствие ионизации оксигруппы образуется *n*-нитрофенолят-анион ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-$) желтого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм). Ионизация часто способствует образованию хиноидной формы соединения (бензоидно-хиноидная перегруппировка), что также вызывает изменение окраски соединений. В сложных молекулах, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, возможности ионизации увеличиваются и возрастает зависимость окраски от pH среды.

Таким образом, при изменении pH среды кислотно-основные индикаторы участвуют в протолитических равновесиях, сопровождающихся изменением структуры индикаторов, что приводит к исчезновению, появлению или изменению их окраски. Помимо протолитических равновесий могут быть и различные таутомерные равновесия, связанные

с изменением строения молекул, например в случае фенолфталеина, метилового оранжевого и др. (см. ниже).

Интервалом перехода окраски кислотно-основного индикатора называют область значений pH , в которой человеческий глаз фиксирует полное изменение окраски. Оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, называют показателем титрования индикатора (pT). Для расчета интервала перехода окраски индикатора рассмотрим равновесие:



$$K_{\text{HInd}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]/[\text{HInd}],$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HInd}}[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-].$$

Человеческий глаз фиксирует один цвет на фоне другого, когда соотношение концентраций различно окрашенных форм индикатора находится в пределах $1/10$ — $10/1$, т. е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1K_{\text{HInd}} \quad \text{и} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_{\text{HInd}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1.$$

Значение pT индикатора определяется значением $\text{p}K_{\text{HInd}}$.

13.2.6.1. Классификация и важнейшие кислотно-основные индикаторы

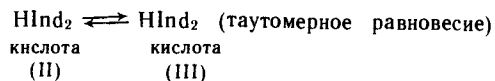
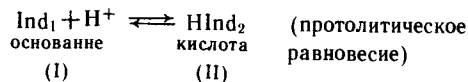
Различают, например: 1) индикаторы, чувствительные к кислотам, $\text{pT} < 7$; 2) индикаторы, чувствительные к основаниям, $\text{pT} > 7$; 3) нейтральные индикаторы, $\text{pT} \approx 7$.

Индикаторы бывают одноцветные и двухцветные. Одноцветными называют индикаторы, у которых окрашена только одна форма, а вторая бесцветна (например, фенолфталеин). Если окрашена как кислотная, так и основная форма, индикатор называют двухцветным (метилловый оранжевый, метилловый красный и др.). Кислотно-основные индикаторы по их структурным особенностям можно разделить на азоиндикаторы, фталены, сульфопталены, анилинсульфопталены, нитроиндикаторы, бензоины и др.

Азоиндикаторы. Большинство азоиндикаторов с увеличением щелочности среды меняет окраску из красной в желтую.

Метилловый оранжевый (4'-диметиламиноазобензол-4-сульфокислота, натриевая соль), желтая основная форма индикатора (I) обладает *транс*-конфигурацией, в кислой среде происходит протонирование с образованием нестабильной *транс-аци*-формы (II) желтого цвета, которая таутомерно переходит в устойчивую *цис-аци*-форму (III) красного цвета,

вследствие протонирования атомов азота азогруппы. В общем виде:



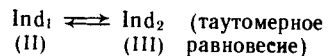
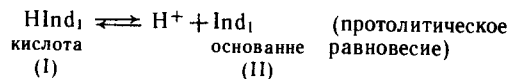
$$\Delta p\text{H} = 3,2 - 4,4; \quad pT = 4$$

красн. желт.

Метиловый красный (4'-диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота, натриевая соль) характеризуется $\Delta p\text{H} = 4,2 - 6,2$, $pT = 5,5$, переход окраски от красной к желтой.

Фталеиновые индикаторы. Большинство фталеиновых индикаторов бесцветно в умеренно кислых растворах и окрашено — в щелочных. В сильнощелочных средах происходит медленное обесцвечивание.

Фенолфталеин [3,3-бис-(4-оксифенил)фталид] в кислой среде бесцветен (I), в слабощелочной среде ($p\text{H} \approx 8$) при отщеплении протона сначала образуется бесцветный бис-фенолят-анион (II), но вследствие неустойчивости электронной конфигурации частиц происходит таутомерное превращение их в плоские частицы, имеющие малиново-красную окраску (III). При стоянии щелочного раствора интенсивность окраски уменьшается под воздействием CO_2 воздуха (обратно), а также из-за окисления кислородом воздуха (необратно). В сильнощелочной среде фенолфталеин обесцвечивается, так как образуется бесцветный анион (IV), молекулы которого уже не имеют плоского строения. В общем виде:



$$\Delta p\text{H} = 8,0 - 9,8; \quad pT = 9,0$$

бесцв. малинов.

Сульфотфалениновые индикаторы. Для ряда индикаторов этого класса (например, тимолового синего) характерны два перехода окраски: один наблюдается в достаточно кислых

растворах, другой — в нейтральной или умеренно щелочной среде. В отличие от фталеиновых индикаторов, эти индикаторы обладают окраской основной формы, устойчивой в сильнощелочной среде.

Тимоловый синий (тимосульфотфалеин) характеризуется $\Delta p\text{H} = 1,2 - 2,8$, $pT = 2,0$, переход окраски от красной к желтой; $\Delta p\text{H} = 8,0 - 9,2$, $pT = 8,5$, переход окраски от желтой к синей.

Феноловый красный (фенолсульфотфалеин) характеризуется $\Delta p\text{H} = 6,8 - 8,2$, $pT = 7,5$, переход окраски от желтой к красной.

Наиболее применимы индикаторы метиловый оранжевый, метиловый красный и фенолфталеин. Четкость определения точки эквивалентности при помощи кислотно-основных индикаторов можно повысить, если использовать смесь индикатора с инертным красителем. Четкое изменение окраски наблюдается у тех индикаторов, кислотная и основная формы которых окрашены в дополнительные цвета, например красный и зеленый. Добавляя инертный краситель к индикатору, изменяют обе окраски индикатора так, чтобы они стали дополнительными цветами. Например, при добавлении к желтому раствору метилового желтого синего раствора метилового голубого при $p\text{H} < 3,25$ наблюдается сине-фиолетовая, а при $p\text{H} > 3,25$ — зеленая окраска. При $p\text{H} = 3,25$ желтый и синий цвета дополняют друг друга и наблюдается серая окраска. Смешанные индикаторы резко изменяют окраску в значительно более узком интервале $p\text{H}$, чем индивидуальные индикаторы.

Многие кислотно-основные индикаторы, используемые при титровании в водных растворах, пригодны для титрования в неводных растворах (метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, кристаллический фиолетовый, тимоловый синий и др.).

При выборе индикатора по кривой титрования необходимо, чтобы он удовлетворял следующим требованиям: 1) интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования или частично перекрываться им; 2) pT индикатора должен по возможности совпадать со значением $p\text{H}$ в точке эквивалентности или быть близким этому значению и находиться в пределах скачка титрования. Например, титрование сильной кислоты сильным основанием (см. рис. 13.2) можно проводить в присутствии любого из трех индикаторов: метилового оранжевого, метилового красного или фенолфталеина, хотя и с разной погрешностью определением. Для титрования слабой кислоты сильным основанием (см. рис. 13.4) из перечисленных индикаторов можно применить только фенолфталеин.

При титровании необходимо брать не более 1—2 капель индикатора, так как индикаторы сами являются кислотами или основаниями и на их нейтрализацию расходуется некоторое количество раствора титранта. Кроме того, на изменение окраски индикатора оказывают влияние концентрация самого индикатора, присутствие в титруемом растворе солей, коллоидов, растворенного CO_2 , температура раствора, природа раствора, природа растворителя.

13.2.6.2. Индикаторные погрешности

Даже при правильном выборе индикатора цвет индикатора изменяется не абсолютно точно в точке эквивалентности, а раньше или позже. Значение pH, при котором заканчивают титрование с выбранным индикатором, называют конечной точкой титрования (КТТ), при этом рТ индикатора должно совпадать с pH в ТЭ. Если рТ индикатора не совпадает с pH в ТЭ, то это приводит к так называемым индикаторным погрешностям.

Индикаторные погрешности делятся на систематические и случайные. К систематическим относят водородную, гидроксильную, кислотную и основную погрешности. Водородная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования избытка H^+ -ионов в результате недотитрования сильной кислоты ($X_{\text{H}^+(\text{нед})}$) или перетитрования сильной кислотой ($X_{\text{H}^+(\text{пер})}$):

$$X_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pT}} V_{\text{p-ра (кон)}} \cdot 100 / (C [f_{\text{экв}}(\text{HA}) \text{HA}] V_{\text{p-ра (нач)}}) \%.$$

Пример 4. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 50 мл 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым (рТ=4).

В ТЭ pH=7, т. е. при pH=4 раствор недотитрован, в нем находится избыток кислоты, тогда

$$X_{\text{H}^+(\text{нед})} \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 100 / (0,1 \cdot 50) = 0,2\%.$$

Гидроксильная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования избытка гидроксид-ионов в результате недотитрования сильного основания ($X_{\text{OH}^-(\text{нед})}$) или перетитрования сильным основанием ($X_{\text{OH}^-(\text{пер})}$):

$$X_{\text{OH}^-} = 10^{-14+\text{pT}} V_{\text{p-ра (кон)}} \cdot 100 / (C [f_{\text{экв}}(\text{B}) \text{B}] V_{\text{p-ра (нач)}}) \%.$$

Пример 5. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 100 мл 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl с индикатором фенолфталеином (рТ=9).

В ТЭ pH=7, т. е. при pH=9 раствор недотитрован, тогда

$$X_{\text{OH}^-(\text{нед})} = 10^{-5} \cdot 200 \cdot 100 / (0,1 \cdot 100) = 0,02\%.$$

Водородная и гидроксильная погрешности увеличиваются при титровании разбавленных растворов разбавленными растворами титрантов.

Кислотная погрешность вызывается наличием в растворе по окончании титрования нейтральных молекул недотитрованной слабой кислоты (X_{HA}):

$$X_{\text{HA}} = 10^{\text{p}K_A - \text{pT}} \cdot 100\%.$$

Пример 6. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 0,1 М раствора CH_3COOH ($\text{p}K_A=4,76$) 0,1 М раствором NaOH с индикатором феноловым красным (рТ=7,5).

В ТЭ pH=8,87, т. е. при pH=7,5 раствор CH_3COOH недотитрован, тогда

$$X_{\text{HA}} = 10^{4,76-7,5} \cdot 100 = 10^{-2,74} \cdot 100 = 1,82\%.$$

Основная погрешность вызывается присутствием в растворе после окончания титрования нейтральных молекул недотитрованного слабого основания (X_{BOH}):

$$X_{\text{BOH}} = 10^{\text{p}K_B + \text{pT} - 14} \cdot 100\%.$$

Пример 7. Рассчитать индикаторную погрешность при титровании 0,1 М водного раствора аммиака ($\text{p}K_B=4,75$) 0,1 М раствором HCl с индикатором феноловым красным (рТ=7,5).

В ТЭ pH=5,13, т. е. при pH=7,5 раствор NH_4OH недотитрован, тогда

$$X_{\text{BOH}} = 10^{4,75+7,5-14} \cdot 100 = 10^{-1,75} \cdot 100 = 1,77\%.$$

В примерах 4 и 5 индикаторные погрешности не превышают 0,2%, т. е. удовлетворяют точности титриметрических методов анализа, следовательно, индикаторы для титрования выбраны правильно. В примерах 6 и 7 при титровании с выбранными индикаторами погрешности превышают 0,2%, т. е. эти индикаторы нельзя применять в данном случае.

Кислотная и основная погрешности возрастают с уменьшением силы кислот или, соответственно, оснований.

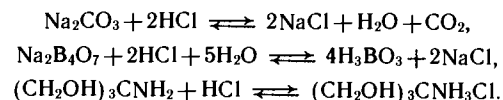
Случайные индикаторные погрешности связаны с тем, что при визуальном определении точки перехода окраски индикатора из-за физиологических особенностей зрения значение ее можно определить только с колебаниями $\pm 0,4$ единицы. Случайная погрешность тем больше, чем слабее и разбавленнее титруемая кислота или основание.

13.3. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

В методе кислотно-основного титрования в качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы сильных кислот и оснований 0,01—0,1 М, которые готовят разбавлением концентрированных растворов. Эти рабочие растворы должны быть стандартизированы с помощью первичных стандартов.

Для стандартизации растворов сильных кислот (HCl,

HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4) применяют карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 3-(гидроксиметил)аминометан $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$. При титровании растворов этих первичных стандартов протекают следующие реакции:



Для стандартизации растворов сильных оснований NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ используют *o*-гидрофталат калия $\text{KH}(\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфаминовую кислоту $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, янтарную кислоту $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

Твердый гидроксид натрия (или калия) всегда содержит влагу и до 2% карбоната и хлорида натрия. Поэтому сначала готовят раствор гидроксида натрия приблизительной концентрации, а затем стандартизируют его. Не обязательно стандартизировать и кислоту, и щелочь по первичному стандарту.

13.3.1. Приготовление 0,1 М раствора кислоты

Приготовление стандартных растворов является очень ответственной операцией. В качестве стандартного раствора кислоты используют преимущественно 0,1 М раствор HCl , реже — H_2SO_4 и HClO_4 . Исходной обычно является хлороводородная кислота марки чда 30—33% (масс.), плотностью 1,15—1,19 г/см³. Точную навеску кислоты из-за летучести HCl взять затруднительно. Поэтому сначала готовят раствор приблизительной концентрации, который затем стандартизируют по первичному стандарту.

Расчет количества хлороводородной кислоты, необходимого для приготовления 1 л 0,1 М раствора HCl .

Измерить ареометром плотность кислоты (предположим, $\rho = 1,16$ г/мл) и по справочной таблице найти соответствующую процентную концентрацию HCl (для нашего случая $C = 32,14\%$). Объем исходной кислоты V_{HCl} , необходимый для приготовления 1 л 0,1 М раствора HCl , рассчитывают по уравнению

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) V_{\text{HCl}} / 1000 = V_{\text{HCl}} \rho C \% / M(\text{HCl}) \cdot 100,$$

откуда

$$V_{\text{HCl}} = C(\text{HCl}) V_{\text{HCl}} M(\text{HCl}) \cdot 100 / C \% \rho \cdot 1000.$$

Для нашего случая

$$V_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 1000 \cdot 36,46 \cdot 100 / (32,14 \cdot 1,16 \cdot 1000) = 9,77 \text{ мл}.$$

Расчитанный объем кислоты отмерить мерным цилиндром и вылить в склянку, содержащую 250—300 мл дистиллированной воды (под тягой), затем долить дистиллированную воду до 1 л и, закрыв пробкой, перемешать.

Стандартизацию (установку характеристик) приготовленного раствора HCl проводят при помощи установочных веществ. Установочные вещества должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, а также реагировать с HCl стехиометрически однозначно и практически необратимо; предпочтительно вещество с большим эквивалентом.

Расчет навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления в объеме мерной колбы (например, 100 мл) стандартного раствора (например, 0,1000 М), исходя из стехиометрии протекающей реакции:

$$M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37/2 = 190,68,$$

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl}),$$

$$\begin{aligned}g_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} / M [f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = \\ = C(\text{HCl}) V_{\text{HCl}} / 1000,\end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned}g_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = C(\text{HCl}) V_{\text{HCl}} M(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / 1000 = \\ = 0,1 \cdot 100 \cdot 190,68 / 1000 = 1,9068 \text{ г}.\end{aligned}$$

Взятие навески «по разности»: чистый сухой бюкс взвесить на технических весах, затем на правую чашку весов положить разновески по массе, равной массе бюкса + g , насыпать в бюкс шпателем приблизительно g тетрабората натрия, поставить бюкс на левую чашку весов, включить весы и, постепенно присыпая в него тетраборат, уравновесить весы. Затем взвесить бюкс с навеской на аналитических весах (g_1), перенести навеску тетрабората натрия в мерную колбу, для чего опрокинуть бюкс над воронкой с укороченным носиком, вставленной в горло мерной колбы. Приподнять воронку, не вынимая ее из колбы, и горячей дистиллированной водой из промывалки смыть с воронки не просыпавшийся в мерную колбу тетраборат натрия, тщательно промыть внутреннюю поверхность и носик воронки. Долить в мерную колбу горячей воды приблизительно до половины. Перемешивая круговым движением колбы ее содержимое, добиться растворения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. После остывания раствора до комнатной температуры довести его объем водой до метки, закрыть колбу пробкой и перемешать.

Взвесить на аналитических весах пустой бюкс (g_2). Разность $g_1 - g_2$ дает точную массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, находящегося в мерной колбе. Нет необходимости добиваться того, чтобы масса навески совпадала с расчетной величиной g ,

как и не следует стремиться к тому, чтобы тетраборат натрия до последней крупинки высыпался из бюкса в мерную колбу. Необходимо не допустить потери даже самого малого количества навески и важно точно знать ее массу.

По взятой навеске тетрабората натрия и вместимости мерной колбы рассчитать C и T раствора тетрабората натрия.

Характеристики стандартного раствора HCl рассчитывают по результатам титрования аликвотных частей раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ раствором HCl .

Для титрования из мерной колбы отобрать пипеткой аликвотные части раствора в чистые конические колбы (пипетка предварительно должна быть ополоснута этим же раствором), добавить 1—2 капли раствора индикатора метилового красного и титровать раствором HCl до четкого изменения цвета индикатора от желтого до оранжево-желтого.

Из числа приведенных в справочной таблице индикаторов метиловый красный является наиболее подходящим. При титровании 0,1 M раствора тетрабората натрия в момент эквивалентности в растворе будут находиться NaCl и H_3BO_3 , для которой $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$, K_2 и K_3 — еще меньше, поэтому диссоциацией борной кислоты по 2-й и 3-й ступеням можно пренебречь, тогда в точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 C} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ и } \text{pH} = 5,12.$$

Отсчет расхода титранта по бюретке должен быть сделан с точностью до сотых долей миллилитра. Это необходимо потому, что погрешность в отсчете объема при расходе титранта 10 мл, равная 0,01 мл, соответствует 0,1%, а объем капли, вытекающей из бюретки, равен 0,03—0,04 мл.

Необходимо протитровать 5—7 проб. Разница в объемах любой пары титрований не должна превышать 0,05 мл. Результаты всех титрований записать в виде таблицы с графами: $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$, V_{HCl} . По результатам титрования найти средний объем расхода титранта — \bar{V}_{HCl} , рассчитать характеристики стандартного раствора HCl . На основе закона эквивалентности $n(\text{HCl}) = n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

$$C(\text{HCl}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} / \bar{V}_{\text{HCl}},$$

$$T_{\text{HCl}} = T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} M(\text{HCl}) / [\bar{V}_{\text{HCl}} M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})].$$

Для проверки правильности расчета вычислить

$$T_{\text{HCl}} = C(\text{HCl}) M(\text{HCl}) / 1000,$$

который должен совпадать с вычисленным T_{HCl} по $T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$.

В рабочем журнале должны быть записаны: название работы, на чем основано определение, уравнения реакций, краткая методика выполнения, название всех операций, для каждой операции — расчетные выражения в общем (формулы) и числовом виде, результаты измерений.

13.3.2. Приготовление 0,1 M раствора щелочи

В качестве стандартного раствора щелочи используют преимущественно 0,1 M раствор NaOH (или KOH), реже — $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Стандартный раствор щелочи не может быть приготовлен как первичный стандарт, так как она очень гигроскопична и поглощает CO_2 из атмосферы.

Удобнее всего готовить раствор NaOH (или KOH) из его концентрированного (приблизительно 40%) раствора, который практически не содержит карбоната, так как в нем Na_2CO_3 нерастворим, и если карбонат содержался в исходном реактиве, то он выпадает в осадок.

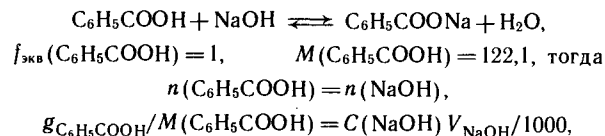
В этом случае раствор NaOH готовят аналогично тому, как это указано при приготовлении раствора HCl .

Внимание! При работе с концентрированным раствором NaOH необходимо работать в защитных очках, не допускать попадания раствора на кожу во избежание ожога. В случае попадания раствора на кожу немедленно промыть водой пораженный участок, затем разбавленным (3%-м) раствором уксусной кислоты и снова водой.

Приготовленный раствор NaOH стандартизируют по установочным веществам (см. выше).

Раствор первичного стандарта в этом случае готовят методом, аналогичным приготовлению раствора для стандартизации раствора HCl . Кроме стандартизации «способом пипетирования» можно использовать «способ отдельных навесок». В этом случае берут 3—5 навесок установочного вещества, переносят их непосредственно в колбы для титрования, растворяют в 10—15 мл воды, добавляют индикатор и титруют. По результатам каждого титрования рассчитывают характеристики раствора и находят их среднее значение. Способ отдельных навесок точнее, но длительней. Навеску рассчитывают на желаемый расход титранта. Например, стандартизируют 0,1 M раствор щелочи, установочное вещество — бензойная кислота, желательнее затрачивать на титрование навески 10 мл раствора NaOH .

Исходя из стехиометрии реакции:



откуда

$$\begin{aligned} g_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} &= C(\text{NaOH}) V_{\text{NaOH}} M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})/1000 = \\ &= 0,1 \cdot 10 \cdot 122,1/1000 = 0,1221 \text{ г.} \end{aligned}$$

Чтобы выбрать индикатор, нужно рассчитать скачок титрования и pH раствора в момент эквивалентности.

В отдельных случаях характеристики раствора NaOH можно установить по результатам титрования аликвотных частей раствора щелочи стандартным раствором HCl (кислоты). Но в этом случае погрешность в характеристиках раствора NaOH будет больше.

13.4. ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Непосредственным титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, в том числе солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, например Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, NaH_2PO_4 и другие, многоосновных кислот и многокислотных оснований и их смесей, например H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ и др.

Константы диссоциации кислот (оснований) должны быть не менее 10^{-7} , так как скачок титрования существенно зависит от значения этих констант. Растворы определяемых кислот и оснований не должны быть сильно разбавленными, так как скачок титрования зависит также от концентрации титруемой кислоты или основания (см. разд. 13.2.5).

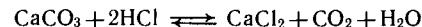
Таким образом, возможность определения индивидуальных кислот и оснований лимитируется как константой диссоциации определяемой кислоты или основания, так и концентрацией этих веществ в растворе.

Для раздельного количественного определения двух кислот (или оснований) в растворе их смеси необходимо, чтобы отношение констант диссоциации кислот (или оснований) $K_1:K_2 \geq 10^4$ (см. разд. 13.2.3). В противном случае смесь кислот (или оснований) титруется как один компо-

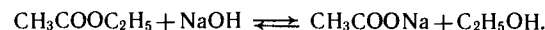
нент (один скачок титрования) и определить можно только общую кислотность (или щелочность). По этой причине нельзя последовательно оттитровать по 1-й и 2-й ступеням H_2SO_4 ($K_1 \gg 1$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$), смесь HCl ($K_A \gg 1$) + HCOOH ($K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$), но можно оттитровать по 1-й и 2-й ступеням H_3PO_4 ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$) и раздельно определить H_3PO_4 и NaH_2PO_4 в растворе их смеси.

Вещества, реагирующие с щелочами и сильными кислотами медленно, но практически необратимо, определяют способом обратного титрования. К этой группе веществ относят малорастворимые в воде оксиды и карбонаты (MgO , CaO , CaCO_3 , BaCO_3), аммонийные соли, некоторые сложные эфиры RCOOR_1 , некоторые металлы (Ca , Sr , Ba) и другие вещества.

Навеску анализируемого образца обрабатывают точно измеренным объемом стандартного раствора кислоты или щелочи, заведомо взятом в избытке. Определяемый компонент реагирует с титрантом, например, по реакции:



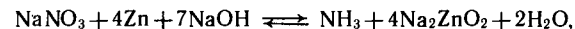
или



После этого оставшуюся неизрасходованную часть титранта (HCl или NaOH) определяют титрованием соответственно раствором NaOH или HCl.

Многие вещества, обладающие слабовыраженными кислотно-основными свойствами или практически не обладающие ими, могут быть определены способом титрования заместителя. К этой группе веществ относят многие катионы и анионы, соли, некоторые азотсодержащие органические и другие соединения. При этом становится обязательной вспомогательная реакция, в результате которой образуется эквивалентное определяемому компоненту количество кислотного или основного вещества, которое определяют непосредственным титрованием стандартными растворами кислоты или щелочи.

Нитриты, нитраты, некоторые азотсодержащие органические соединения переводят в аммиак или аммонийные соли, например



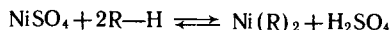
которые могут быть определены кислотно-основным титрованием.

Некоторые катионы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.) могут быть осаждены в виде карбонатов:

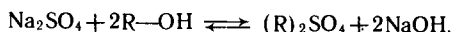


и определены как таковые после отфильтровывания или по остатку CO_3^{2-} -иона.

Катионы, анионы (соли) можно определить, используя реакцию ионного обмена с катионитом или анионитом. Катиониты и аниониты — это высокомолекулярные соединения, которые называют ионообменными смолами и которые содержат функциональные группы, способные обменивать атом водорода на катион (катиониты) или гидроксильную группу на анион (аниониты), например



или



Выделяющиеся в результате ионного обмена кислоты и основания определяют непосредственным титрованием стандартными растворами кислот и щелочей. Следовательно,

$$n(^{1/2}\text{NiSO}_4) = n(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}),$$

или

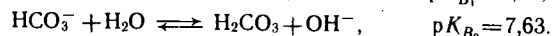
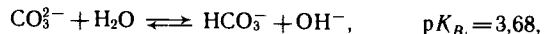
$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}).$$

Таким образом, методом кислотно-основного титрования могут быть определены многие неорганические и органические вещества различных классов. При использовании неводных растворителей возможности метода кислотно-основного титрования значительно расширяются. Поэтому метод кислотно-основного титрования широко используют в аналитической практике.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

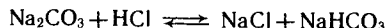
Работа 1. Определение Na_2CO_3

Карбонат-ион в водном растворе является слабым анионным основанием, протонирующимся по двум ступеням:



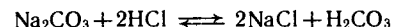
Отношение констант $K_{B_1}:K_{B_2} \approx 10^4$, следовательно, кривая титрования будет характеризоваться двумя скачками pH и Na_2CO_3 можно оттитровать как до гидрокарбоната натрия, так и до угольной кислоты.

При титровании Na_2CO_3 до гидрокарбоната натрия по реакции

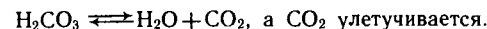


фактор эквивалентности равен $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$.

При титровании Na_2CO_3 как двухкислотного основания по реакции



фактор эквивалентности равен $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$. Смещению равновесия вправо способствует то, что образующаяся слабая угольная кислота неустойчива и распадается по уравнению



Кривая титрования раствора Na_2CO_3 представлена на рис. 13.16.

Выполнение работы. Приготовление растворов анализируемого образца. 1. Если анализируемый образец — раствор, то при помощи градуированной пипетки (или бюретки) отбирают рассчитанный объем (V) исследуемого раствора, переносят его в мерную колбу, доводят дистиллированной водой объем раствора в ней до метки, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Объем V рассчитывают, исходя из объема мерной колбы V_k , желаемой концентрации определяемого компонента в растворе для титрования C_k и ожидаемой концентрации его C в образце:

$$V = C_k V_k / C.$$

2. Если анализируемый образец — твердое вещество, то взвешивают навеску m образца в бюксе на аналитических весах, как описано в разд. 12.8.2, переносят ее в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде (или другом растворителе) и доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой (или другим растворителем) до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Навеску m образца рассчитывают, исходя из объема мерной колбы V_k , желаемой концентрации C_k определяемого компонента в растворе для титрования, его молярной массы и ожидаемой массовой концентрации $C\%$ в образце:

$$m = C_k V_k M [f_{\text{экв}}(\text{A})] / 10C\%.$$

Титрование, расчет результата анализа. 1. Для определения Na_2CO_3 как однокислотного основания отбирают из мерной колбы пипеткой аликвотные части раствора V_n и переносят их в колбы для титрования, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют стандартным раствором HCl до появления бледно-розовой окраски. Расход титранта определяют с точностью до сотых долей миллилитра, титруют 5—7 проб и по результатам титрования находят среднее значение V_{HCl} . Титрование ведут медленно при непрерывном перемешивании титруемого раствора во избежание высоких локальных концентраций HCl , обусловливающих образование CO_2 при взаимодействии образовавшегося NaHCO_3 с HCl и, следовательно, завышенный результат анализа.

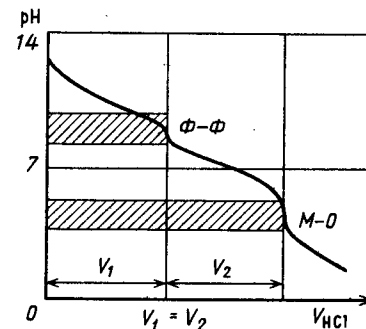


Рис. 13.16. Кривая титрования раствора Na_2CO_3

Содержание g (в г) Na_2CO_3 (может быть выражено в пересчете на $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Na_2O , CO_2) рассчитывают по результатам титрования по титру и нормальности раствора HCl по формулам:

$$g = C(\text{HCl}) \bar{V}_{\text{HCl}} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = T_{\text{HCl}} \bar{V}_{\text{HCl}} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_k / [M(\text{HCl}) V_n].$$

2. Для определения Na_2CO_3 как двухкислотного основания к аликвотным частям раствора V_n в колбах для титрования добавляют по 1 капле раствора метилового оранжевого и титруют их стандартным раствором HCl до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. По результатам 5—7 титрований находят среднее значение \bar{V}_{HCl} и рассчитывают содержание Na_2CO_3 по титру и концентрации раствора HCl .

Задание. Рассчитать pH раствора в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание Na_2CO_3 в растворе по фенолфталеину и по метилому оранжевому.

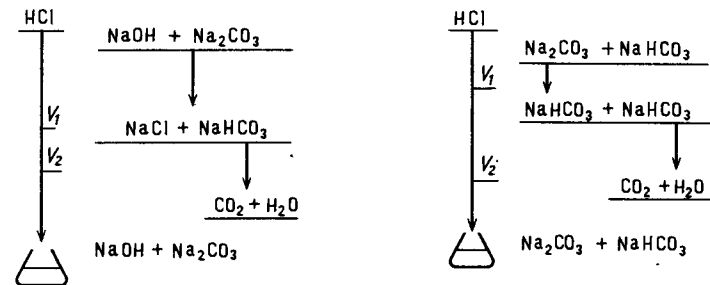


Рис. 13.17. Схема титрования раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Рис. 13.18. Схема титрования раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

Работа 2. Анализ смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

Определение компонентов смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ в растворе основано на титровании его стандартным раствором HCl сначала в присутствии индикатора фенолфталеина и затем — метилового оранжевого.

При титровании раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда оттитрованы NaOH и Na_2CO_3 до NaHCO_3 , расход титранта при этом составит V_1 . При титровании этого раствора по метилому оранжевому NaHCO_3 титруется до угольной кислоты, расход титранта составит V_2 , причем $V_1 > V_2$. Объем титранта V_2 эквивалентен содержанию Na_2CO_3 , $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$, а $V_1 - V_2$ — эквивалентен содержанию NaOH .

Для пояснения сказанного титрование раствора смеси $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ схематично изображено на рис. 13.17.

Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C(\text{HCl}) V_2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_k / (1000 V_n),$$

$$g_{\text{NaOH}} = C(\text{HCl}) (V_1 - V_2) M(\text{NaOH}) V_k / (1000 V_n).$$

При титровании раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда Na_2CO_3 оттитрован до NaHCO_3 , — расход титранта V_1 , а при титровании по метилому оранжевому, когда оба компонента оттитрованы до угольной кислоты, — расход титранта V_2 , причем $V_1 < V_2$. Объем титранта V_1 эквивалентен содержанию Na_2CO_3 — $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$, а $V_2 - V_1$ эквивалентен содержанию NaHCO_3 .

Для пояснения сказанного титрование раствора смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ схематично изображено на рис. 13.18.

Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C(\text{HCl}) V_1 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_k / (1000 V_n),$$

$$g_{\text{NaHCO}_3} = C(\text{HCl}) (V_2 - V_1) M(\text{NaHCO}_3) V_k / (1000 V_n).$$

Выполнение работы. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора V_n из мерной колбы V_k и переносят их в колбы для титро-

вания, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и медленно при перемешивании титруют стандартным раствором HCl до обесцвечивания розовой окраски; расход титранта — V_1 . Затем добавляют в титруемый раствор 1 каплю раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую, расход титранта — V_2 .

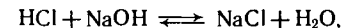
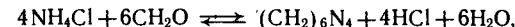
По результатам 5—7 титрований находят средние значения \bar{V}_1 и \bar{V}_2 и рассчитывают содержание компонентов смеси по титру и концентрации раствора HCl .

Задание. Рассчитать pH раствора в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание компонентов в смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) в растворе.

Работа 3. Определение солей аммония

Ион аммония в водном растворе является очень слабой катионной кислотой ($\text{p}K_A < 8$), которая не может быть определена непосредственно стандартным раствором щелочи. Поэтому соли аммония определяют косвенно.

1. Определение по заместителю (формальдегидный метод) основано на реакции иона аммония с формальдегидом, в результате которой выделяется эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, и последующем определении ее титрованием стандартным раствором щелочи. Уравнения реакций и расчет количества молей эквивалента следующие:



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}).$$

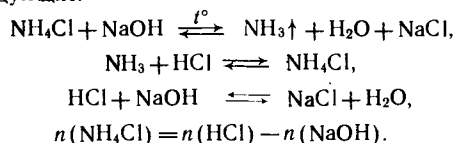
Выполнение работы. В колбы для титрования наливают по 15 мл 25%-го водного раствора формальдегида и 100 мл дистиллированной воды, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют (в формальдегиде содержится HCOOH) стандартным раствором щелочи (из бюретки) до появления слабо-розовой окраски. Пипеткой (V_n) аликвотные части анализируемого раствора переносят в колбы для титрования с нейтрализованным формальдегидом. При этом растворы обесцвечиваются. Через 3—5 мин растворы титруют стандартным раствором щелочи до появления

слабо-розовой окраски. По 5—7 результатам титрования находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония g (в г) по C и T стандартного раствора щелочи по следующим формулам:

$$g = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / [M(\text{NaOH}) V_n].$$

2. Определение по остатку (метод отгонки) основано на отгонке аммиака, выделяющегося в результате реакции соли аммония со щелочью, и поглощении его точно измеренным количеством стандартного раствора кислоты. При этом на взаимодействие с аммиаком расходуется эквивалентное аммонийной соли количество кислоты, а остаток незрасходованной кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи. Уравнения реакций и расчет следующие:

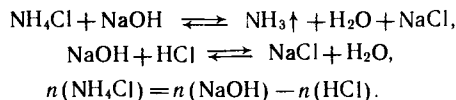


Выполнение определения. Отбирают пипеткой аликвотную часть V_n раствора соли и помещают ее в колбу прибора для отгонки. В коническую колбу-приемник наливают точно измеренный объем стандартного раствора кислоты и подставляют приемник под алонж прибора, погружая его в раствор кислоты. Через капельную воронку наливают 50 мл 50%-го раствора щелочи и нагревают колбу, отгоняя аммиак до тех пор, пока не перегонится $2/3$ содержимого колбы в приемник. Добавляют в раствор приемника 2 капли раствора метилового оранжевого, титруют стандартным раствором щелочи до перехода окраски индикатора из красной в оранжевую и измеряют расход титранта. Повторяют определение 3—5 раз, находят средний расход титранта и рассчитывают содержание соли аммония g (в г) по следующим формулам:

$$g = [C(\text{HCl}) V_{\text{HCl}} - C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}}] M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = \{ [T_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} / M(\text{HCl})] - [T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}} / M(\text{NaOH})] \} M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / V_n.$$

3. Определение по остатку (второй вариант) основано на реакции аммонийной соли с точно измеренным количеством стандартного раствора щелочи при кипячении, в результате чего удаляется аммиак, при этом расходуется эквивалентное соли количество щелочи. Остаток щелочи определяют титрованием стандартным раствором кислоты. Уравнение реакций и расчет следующие:



Выполнение определения. Раствор анализируемого образца готовят как указано выше. Пипеткой переносят аликвотные части V_n анализируемого раствора в колбы для титрования и добавляют заведомо избыточное точно измеренное количество (обычно 2 пипетки) стандартного раствора щелочи. Смесь в колбах нагревают на песочной бане до полного удаления NH_3 [проба на полноту

удаления по отсутствию черного пятна на фильтровальной бумаге, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$]. После охлаждения в колбы добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в оранжевую. Средний расход титранта определяют по результатам 5—7 титрований.

Содержание аммонийной соли g (в г) рассчитывают по формулам:

$$g = (C(\text{NaOH}) V_{\text{NaOH}} - C(\text{HCl}) \bar{V}_{\text{HCl}}) M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = \{ [T_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} / M(\text{NaOH})] - [T_{\text{HCl}} \bar{V}_{\text{HCl}} / M(\text{HCl})] \} M(\text{NH}_4\text{Cl}) V_k / V_n.$$

Задание. Определить содержание соли аммония способом по указанию преподавателя; рассчитать pH в ТЭ для этого способа; обосновать выбор индикатора для фиксирования КТТ.

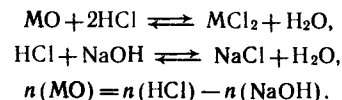
Работа 4. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю

Определение азота в органических соединениях основано на нагревании вещества с концентрированной серной кислотой в присутствии ионов Hg^{2+} в качестве катализатора. При этом образуется соль аммония, содержание которой определяют методом отгонки, как описано выше (см. работу 3).

Выполнение определения. Навеску определяемого вещества переносят в круглодонную колбу вместимостью 800 мл, добавляют 10 г безводного Na_2SO_4 , 0,6—0,8 г оксида ртути и вливают 25 мл концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагревают находящуюся в наклонном положении колбу на небольшом пламени. Смесь начинает пениться и чернеет. Когда вспенивание ослабевает, плесу увеличивают так, чтобы жидкость слабо кипела. После того как раствор становится бесцветным, нагревают еще 15 мин и дают колбе остыть до 50 °С. При этом жидкость в колбе застывает, превращаясь в плотную массу. Осторожно вливают в нее 200 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения массы. Охлаждают раствор до комнатной температуры, вливают 10 мл 5%-го раствора K_2S для осаждения ртути, добавляют раствор NaOH и отгоняют аммиак как описано выше при определении солей аммония [см. работу 3 (2)].

Работа 5. Определение некоторых оксидов и карбонатов

Определение малорастворимых в воде оксидов (CaO , MgO , BaO , SrO) и карбонатов [CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] основано на растворении оксида или карбоната в точно известном избыточном количестве стандартного раствора кислоты с последующим титрованием остатка кислоты стандартным раствором щелочи. Протекающие при этом реакции и расчет количества моль-эквивалентов определяемого вещества следующие:



Выполнение определения. Навеску оксида или карбоната m переносят в коническую колбу, добавляют 50—70 мл стандартного раствора кислоты и растворяют навеску при слабом нагревании, раствор количественно переносят в мерную колбу V_k , ополаскивают коническую колбу стандартным раствором кислоты и им же доводят объем раствора до метки.

Аликвотные части раствора V_n пипеткой переносят в колбы для титрования, добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором щелочи до перехода розовой окраски индикатора в оранжевую. Проводят 5—7 параллельных определений и находят V_{NaOH} .

Содержание (в г) оксида (карбоната) рассчитывают по формулам:

$$g_{\text{MO}} = [C_{\text{HCl}} - (C_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}}/V_n)] M(^{1/2}\text{MO}) V_k/1000,$$

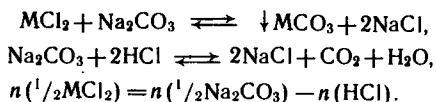
$$g_{\text{MO}} = \{ [T_{\text{HCl}}/M(\text{HCl})] - [T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}}/M(\text{NaOH}) V_n] \} M(^{1/2}\text{MO}) V_k,$$

$$C\% = g_{\text{MO}} \cdot 100/m.$$

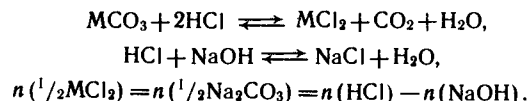
Задание. Рассчитать пределы скачка титрования; определить содержание CaO [MgO , BaO , SrO , CaCO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, SrCO_3 , BaCO_3] в образце.

Работа 6. Определение солей щелочноземельных металлов

Определение растворимых в воде солей магния, кальция, стронция и бария основано на осаждении карбонатов кальция, стронция, бария и основного карбоната магния избытком стандартного раствора Na_2CO_3 с последующим определением остатка карбоната-осадителя. Ниже приведены уравнения реакций и расчет:



Другой вариант основан на определении выпавшего осадка карбоната в количестве, эквивалентном исходному содержанию ионов металла, способом обратного титрования по следующим реакциям и формуле:



Выполнение определения. Аликвотные части раствора V_n из мерной колбы V_k переносят пипеткой в колбы для титрования, добавляют избыточное количество 0,2 M раствора Na_2CO_3 и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой и растворяют в точно измеренном избыточном количестве стандартного раствора кислоты. Далее поступают как описано в методике определения нерастворимых в воде оксидов (карбонатов).

При определении методом титрования по остатку карбоната-осадителя аликвотные части раствора V_n переносят пипеткой в колбы для титрования, добавляют точно измеренное избыточное количество 0,2 M стандартного раствора Na_2CO_3 и фильтруют через

бумажный фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, фильтрат и промывные воды собирают в колбу для титрования и титруют остаток ненарасходованного Na_2CO_3 , как описано в методике определения Na_2CO_3 .

Задание. Рассчитать pH в начале и конце скачка титрования; определить содержание CaCl_2 (MgCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2).

Работа 7. Определение кислот

Определение одноосновных (монопротонных) сильных (HCl , HNO_3 , HClO_4 и др.) и средней силы кислот, таких как HClO_3 ($K_A = 1,6 \cdot 10^{-1}$), HClO_2 ($K_A = 1,1 \cdot 10^{-2}$), CCl_3COOH ($K_A = 2,0 \cdot 10^{-1}$), CHCl_2COOH ($K_A = 5,0 \cdot 10^{-2}$), CH_2ClCOOH ($K_A = 1,4 \cdot 10^{-3}$), не представляет затруднений, если в растворе находится одна кислота. Содержание кислоты определяют титрованием стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого или метилового красного. Дифференцированное определение смесей сильных кислот в водных растворах невозможно, можно определить только общую кислотность.

Определение слабых индивидуальных одноосновных (монопротонных) кислот, таких как HCOOH ($K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$), CH_3COOH ($K_A = 1,74 \cdot 10^{-5}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_A = 6,2 \cdot 10^{-5}$), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{COOH}$ ($K_A = 1,1 \cdot 10^{-3}$), также не представляет особых затруднений в тех случаях, когда растворимость кислоты в воде позволяет приготовить ее 0,1—0,01 M раствор. Такие кислоты обычно определяют титрованием стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина. Однако в каждом конкретном случае необходимо рассчитать pH начала и конца скачка титрования, а также pH в ТЭ, учитывая растворимость кислоты в воде при комнатной температуре, и подобрать соответствующий индикатор.

Определение многоосновных (полипротонных) кислот H_nA последовательным титрованием по ступеням диссоциации и смесей типа $\text{H}_n\text{A} + \text{H}_{n-1}\text{A}^-$; $\text{H}_{n-1}\text{A}^- + \text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}$, как и дифференцированное определение смесей двух одноосновных кислот, возможно при соблюдении двух условий: 1) $K_1/K_2 \geq 10^4$, т. е. наблюдаются два скачка титрования; 2) $K_2 \geq 10^{-7}$, т. е. индикатором можно зафиксировать второй скачок титрования. Определить содержание каждой из двух кислот в растворе их смеси можно и в том случае, когда $K_1/K_2 < 10^4$, т. е. когда обе кислоты титруются только совместно и можно зафиксировать индикатором только один скачок титрования, соответствующий их суммарному оттитрованию. Но при этом нужно знать массу (навеску m) смеси кислот. Титрованием смесей кислот стандартным раствором щелочи определяют расход титранта V_{NaOH} на реакцию взаимодействия с обменными кислотами. Тогда суммарное число молей-эквивалентов кислот равно:

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) V_{\text{NaOH}}/1000 = n(\text{HA}_1) + n(\text{HA}_2),$$

с другой стороны,

$$m = n(\text{HA}_1) M(\text{HA}_1) + n(\text{HA}_2) M(\text{HA}_2).$$

Решая эту систему двух уравнений, находят содержание каждой из кислот. Аналогично можно определить даже содержание каждой из трех кислот в растворе их смеси.

Примечание. Растворимость CO_2 в воде достаточно велика (0,20—0,17 г/100 г H_2O при 15—20 °С), и угольная кислота ($K_A = 4,5 \cdot 10^{-7}$) титруется раствором щелочи до гидрокарбоната

по реакции:



что фиксируется по фенолфталеину и приводит к завышенным результатам при определении слабых кислот по фенолфталеину.

Для предотвращения такой погрешности необходимо соблюдать следующие рекомендации: 1) удалять из используемой для приготовления растворов дистиллированной воды CO_2 кипячением и защищать воду и растворы от контакта с атмосферой; 2) титруемый раствор перемешивать умеренно; 3) считать законченным титрование по фенолфталеину, если появившаяся розовая окраска сохраняется 10—15 с.

Выполнение определения. В колбы для титрования переносят пипеткой аликвотные части анализируемого раствора V_n из мерной колбы V_k , добавляют 1 или 2 капли раствора соответствующего индикатора и титруют стандартным раствором щелочи 5—7 проб. По результатам титрований находят средний расход титранта и рассчитывают содержание кислоты (в г) по титру и концентрации титранта по следующим формулам:

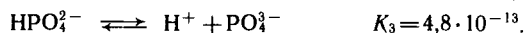
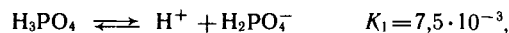
$$g_{\text{H}_n\text{A}} = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{H}_n\text{A}) V_k / (1000 V_n),$$

$$g_{\text{H}_n\text{A}} = T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{H}_n\text{A}) V_k / M(\text{NaOH}) V_n.$$

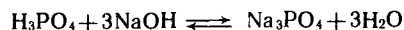
Задание. Определить содержание одной из кислот — муравьиной, уксусной, шавелевой, янтарной, бензойной, салициловой (по указанию преподавателя), для чего рассчитать пределы скачка титрования и pH раствора в ТЭ, подобрать два индикатора, написать методику определения.

Определение H_3PO_4

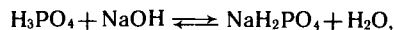
Фосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням:



Хотя $K_1 : K_2 > 10^4$ и $K_2 : K_3 > 10^4$, но так как $K_3 < 10^{-7}$, фосфорную кислоту как трехосновную по реакции



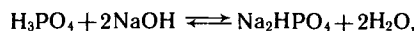
оттитровать в водном растворе щелочью невозможно. На кривой титрования наблюдаются только два скачка pH, соответствующие последовательному титрованию по первой и второй ступени диссоциации. При титровании по первой ступени по реакции



$$f_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$$

для фиксирования КТТ используют индикатор метиловый оранжевый (интервал pH перехода окраски: 3,1—4,4, $pT=4,0$).

При титровании H_3PO_4 как двухосновной кислоты по реакции



$$f_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2.$$

применяют индикатор фенолфталеин (интервал pH перехода окраски: 8,2—9,8, $pT=9$). Кривую титрования H_3PO_4 см. на рис. 13.10.

Выполнение определения. 1. Для определения H_3PO_4 по метиловому оранжевому отбирают пипеткой аликвотные части раствора V_n из мерной колбы V_k и переносят в колбы для титрования, добавляют 1 или 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют при перемешивании стандартным раствором щелочи до перепада окраски раствора из розовой в оранжевую. Расход титранта измеряют с точностью до сотых долей миллилитра и по результатам 5—7 титрований находят среднее значение. Содержание (в г) фосфорной кислоты (или в пересчете на P_2O_5) рассчитывают по титру и концентрации стандартного раствора щелочи по следующим формулам:

$$g = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{H}_3\text{PO}_4) V_k / (1000 V_n),$$

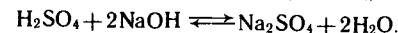
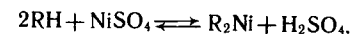
$$g = T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}} M(\text{H}_3\text{PO}_4) V_k / [M(\text{NaOH}) V_n].$$

2. Для определения H_3PO_4 по фенолфталеину к аликвотным частям раствора в колбы для титрования добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют при перемешивании стандартным раствором щелочи до появления устойчивой слабо-розовой окраски раствора. По результатам 5—7 титрований находят среднее значение расхода титранта и рассчитывают содержание H_3PO_4 , как указано выше.

Задание. Рассчитать pH раствора до начала титрования в 1-й и 2-й точках эквивалентности; определить содержание H_3PO_4 в растворе по метиловому оранжевому и по фенолфталеину; объяснить принцип подбора индикатора при определении фосфорной кислоты.

Работа 8. Определение солей с использованием ионного обмена

Определение растворимых в воде солей одно- и многовалентных катионов (NiSO_4 , CuSO_4 , CdSO_4 , ZnSO_4 , FeCl_3 , KCl , NaCl и др.) основано на том, что при пропускании раствора соли через колонку с катионитом в H-форме происходит обмен катиона соли на ионы водорода, при этом выделяется кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе. Выделившуюся кислоту определяют титрованием стандартным раствором щелочи (см. определение кислот) по следующим реакциям:



Выполнение определения. Через колонку с катионитом в H-форме (марки КУ-2 и др.) пропускают аликвотную часть раствора V_n из мерной колбы V_k со скоростью 2 капли в 1 с. Вытекающий из колонки раствор собирают в колбу для титрования. Затем через катионит пропускают порциями по 10—15 мл 60—100 мл дистиллированной воды. Новую порцию воды наливают тогда, когда уровень жидкости в колонке достигает поверхности катионита. Промывные воды собирают в ту же колбу. Проверяют полноту вымывания выделившейся кислоты по метиловому оранжевому: капля элюата на часовом стекле должна иметь нейтральную реакцию. Содержимое колбы титруют стандартным раствором щелочи в присутствии 1 или 2 капель раствора подходящего индикатора. Определение повторяют 3—5 раз.

Катионит в колонке регенерируют, для чего пропускают через

колонку 2 M раствор HCl (200 мл) с последующим отмыванием катионита от кислоты дистиллированной водой (проверка по метиловому оранжевому). Содержание (в г) NiSO₄ рассчитывают по среднему расходу титранта по титру и концентрации раствора щелочи по следующим формулам:

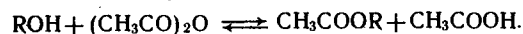
$$g = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{NaOH}} M(1/2 \text{NiSO}_4) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = T_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH}} M(1/2 \text{NiSO}_4) V_k / [M(\text{NaOH}) V_n].$$

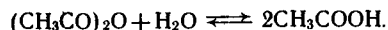
Задание. Рассчитать pH раствора в начале и конце скачка титрования; подобрать индикатор; определить содержание NiSO₄ (CuSO₄, CdSO₄, ZnSO₄) в растворе.

Работа 9: Определение спиртов

Определение спиртов основано на реакции ацилирования их уксусным ангидридом, на что расходуется эквивалентное содержанию спирта количество ангидрида:



Остаток уксусного ангидрида переводят в уксусную кислоту добавлением воды:



Уксусную кислоту, образовавшуюся по этим двум реакциям, титруют стандартным раствором щелочи (расход титранта V_1):



Для определения количества уксусного ангидрида, введенного в реакцию, к алиquotной части уксусного ангидрида приливают воду и титруют образовавшуюся уксусную кислоту стандартным раствором щелочи (расход титранта V_2). Расход титранта, равный разности объемов $V_2 - V_1$, эквивалентен количеству спирта.

Определению спиртов мешают соединения с функциональными группами, способными ацилироваться (вода, амины, гидроксилсодержащие соединения и др.).

Выполнение определения. Навеску спирта 1–5 г помещают в коническую колбу с притертым обратным холодильником, вносят пипеткой алиquotную часть (20 мл) раствора уксусного ангидрида в пиридине (1:7), устанавливают холодильник и нагревают 15 мин при 100 °С. По охлаждению раствора к нему добавляют 20 мл дистиллированной воды (осторожно!!!), дают остыть раствору и титруют в присутствии 2 капель фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски. В алиquotную часть раствора уксусного ангидрида в пиридине (1:7) добавляют воду и титруют стандартным раствором NaOH. Определения повторяют 5–7 раз и находят средние значения объемов. Содержание (в г) спирта рассчитывают по формулам:

$$g = C(\text{NaOH}) (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) M(\text{ROH}) / 1000,$$

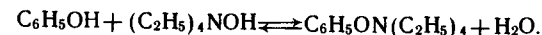
$$g = T_{\text{NaOH}} (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) M(\text{ROH}) / M(\text{NaOH}).$$

Задание. Обосновать выбор индикатора; определить содержание спирта (этанола, пропанола и др.).

Работа 10. Определение фенолов в неводных растворах

Фенолы, крезолы, нафтолы в водных растворах являются очень слабыми кислотами, например $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$, и поэтому не могут быть определены титрованием стандартным раствором щелочи. Кислотные свойства фенолов усиливаются в среде амфипротных (ацетон, метилэтилкетон), диполярных апротонных (диметилформамид) и протопфильных растворителей (пиридин, гидразин, например в среде гидразина $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$). Следовательно, они могут быть определены прямым титрованием.

Выполнение определения. Навеску фенола, взятую из расчета приготовления 0,05 M раствора, переносят в мерную колбу V_k , растворяют в ацетоне (или метилэтилкетоне) и объем раствора доводят ацетоном (метилэтилкетон) до метки, закрывают пробкой и перемешивают. На титрование отбирают пипеткой алиquotные части раствора V_n (не засасывать ртом!), приливают 25 мл ацетона, добавляют 1 или 2 капли раствора индикатора азофioletового и титруют стандартным бензолно-ментаоловым раствором гидроксида тетраэтил(бутыл)аммония до перехода окраски индикатора из оранжевой в голубую. Проводят 5–7 титрований и находят средний расход титранта:



Содержание (в г) фенола рассчитывают по формулам:

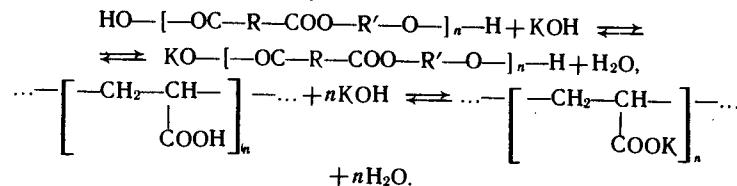
$$g = C[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}] \bar{V}_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}} M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) V_k / (1000 V_n),$$

$$g = T_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}} \bar{V}_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}} M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) V_k / [M[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}] V_n].$$

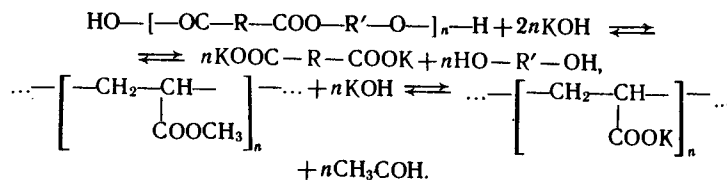
Задание. Обосновать принцип выбора растворителя; определить содержание фенола (для о-, м-крезола).

Работа 11. Определение кислотного числа и числа омыления в полимерах

Карбоксильные группы в молекуле полимера могут быть концевыми (в полиэфирах, полиамидах) или боковыми ответвлениями цепи (в полнакриловой, полметилловой кислотях). Они взаимодействуют со щелочью по следующим реакциям:



Сложноэфирные группы могут находиться как в основной цепи полимера, так и в боковой. При омылении полимеров происходят следующие реакции:



Кислотное число — число миллиграммов KOH, требуемое на титрование свободных карбоксильных групп в 1 г полимера. Число омыления — число миллиграммов KOH, необходимое для связывания свободных карбоксильных групп и омыления сложноефирных групп, содержащихся в 1 г полимера.

Определение кислотного числа основано на прямом титровании свободных карбоксильных групп полимера стандартным раствором щелочи. Число омыления определяют способом обратного титрования, основанным на взаимодействии карбоксильных и сложноефирных групп с точно известным избыточным количеством щелочи с последующим титрованием его остатка стандартным раствором кислоты.

Выполнение определения. Определение кислотного числа. Навеску m полимера приблизительно 0,5—1,0 г растворяют в подходящем предварительно нейтрализованном растворителе в конической колбе вместимостью 250 мл, добавляют 5—7 капель фенолфталеина и титруют стандартным 0,5 М спиртовым раствором KOH до появления устойчивой розовой окраски. Проводят 5—7 титрований и находят средний расход титранта V_{KOH} . Кислотное число КЧ рассчитывают по формуле:

$$\text{КЧ} = T_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} \cdot 1000/m.$$

Определение числа омыления. Навеску m полимера 0,5—1,0 г переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой аликвотную часть 25 мл стандартного 0,5 М раствора KOH. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают ее на водяной бане 3 ч. Для омыления некоторых труднорастворимых в KOH полимеров требуется 12—24 ч. Затем к полученному раствору добавляют 5—7 капель фенолфталеина, не охлаждая раствор, и титруют стандартным 0,5 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Определение проводят 5—7 раз и находят средний расход титранта V'_{HCl} . По той же методике проводят титрование холостой пробы (без навески полимера) и находят среднее значение объема V''_{HCl} . Число омыления ЧО рассчитывают по формуле:

$$\text{ЧО} = T_{\text{HCl/KOH}} (V''_{\text{HCl}} - V'_{\text{HCl}}) 1000/m.$$

Задание. Обосновать выбор индикатора, определить кислотное число и число омыления в полиэфире.

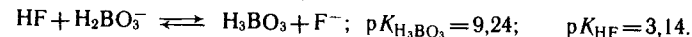
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Поясните на конкретном примере принцип титриметрического метода анализа.
2. Какие типы реакций используют в титриметрическом методе анализа?
3. Каким требованиям должны удовлетворять химические реакции, используемые для титриметрических определений?
4. В каких единицах выражают молярность (M), титр (T), титр по определяемому веществу ($T_{B/A}$)?
5. Поясните, как проводят определение способом прямого, обратного титрования и по заместителю.
6. Какова величина K_B , сопряженного с HCO_3^- основания? $pK_{A_1} = 6,36$; $pK_{A_2} = 10,32$. Ответ: $2,1 \cdot 10^{-4}$.
7. pK_A кислоты НА в безводном метиловом спирте ($pK_S =$

$= 16,7$) равна 6,0. Какова величина K_B сопряженного основания A^- в метиловом спирте? Ответ: $2,0 \cdot 10^{-11}$.

8. Чему равен pH безводного этанола, если $pK_S = 12,6$?

9. Рассчитайте константу равновесия приведенной ниже реакции. Будет ли эта реакция протекать слева направо (без учета образования комплекса BF_4^-)?



10. Чем отличаются L-кислоты от D-кислот?

11. В каких растворителях и почему необходимо учитывать образование ионных пар?

12. Рассчитайте концентрацию $C [f_{\text{эв}}(A)A]$ для: а) 0,1 М раствора H_2SO_4 ; б) раствора, содержащего 0,5600 г KOH в 1000 мл; в) хлороводородной кислоты, $\rho = 1,100$ г/мл и $C = 20,39\%$ (мас.); г) раствора H_2SO_4 с $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004900$ г/мл.

13. До какого объема нужно разбавить 100 мл 0,1 М раствора H_2SO_4 , чтобы получить раствор 0,1 н. концентрации?

14. Сколько молей вещества содержится: а) в 100 мл раствора HCl с $T = 0,003646$ г/мл; б) в 10 мл раствора KOH с $T = 0,05600$ г/мл?

15. Сколько молей NaOH потребуется на реакцию с хлороводородом, содержащимся в 100 мл его 0,05 н. раствора?

16. Растворы каких веществ используют в качестве стандартных в методе кислотно-основного титрования?

17. Какие стандартные растворы называют первичными и какие вторичными?

18. Каким требованиям должны отвечать вещества, чтобы из них можно было приготовить первичный стандарт?

19. Сколько миллилитров хлороводородной кислоты (чда) с $C = 34,18\%$ (мас.) и $\rho = 1,17$ г/мл нужно взять для приготовления 1 л 0,1 М раствора HCl?

20. Сколько миллилитров NaOH с концентрацией, равной 40,00% (мас.), и $\rho = 1,43$ г/мл нужно взять для приготовления 250 мл 0,05 М раствора?

21. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($K_{A_1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{A_2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$) марки хч нужно взять для приготовления 100 мл раствора первичного стандарта для определения характеристик приблизительно 0,1 М раствора NaOH?

22. Какую навеску $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки чда нужно взять для определения характеристик приблизительно 0,1 М раствора HCl методом отдельных навесок, чтобы на ее титрование шло 15,00 мл раствора HCl?

23. На титрование навески 0,3052 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ израсходовано 10,00 мл раствора NaOH. Какова молярная концентрация раствора NaOH?

24. Сформулируйте правило выбора индикатора для кислотно-основного титрования.

Титрант	Титруемое вещество	Титрант	Титруемое вещество
1. HCl	NH_4OH	6. NaOH	HCOOH
2. HClO_4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	7. NaOH	NaHSO_4
3. HCl	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	8. KOH	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
4. HCl	NaHCO_3	9. KOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$
5. HClO_4	KOH	10. NaOH	ClCH_2COOH

25. Какие типы индикаторных погрешностей Вы знаете?

26. Укажите качественный состав титруемого раствора на всех этапах титрования для случаев, указанных в таблице на стр. 253.

27. Какими свойствами обладают титруемые растворы на втором этапе титрования для случаев 1, 4, 8 (таблица)?

28. Какая среда титруемого раствора будет в точке эквивалентности для случаев 2, 4, 5, 7, 10 (таблица)?

По каким формулам рассчитывают $[H^+]$ ($[OH^-]$) в титруемом растворе для случаев: 1 и 6 — до начала титрования, 2 и 8 — на втором этапе титрования, 10 — в точке эквивалентности, 3 — на четвертом этапе титрования (таблица)?

29. Что называется скачком титрования, в какой момент титрования он начинается и заканчивается?

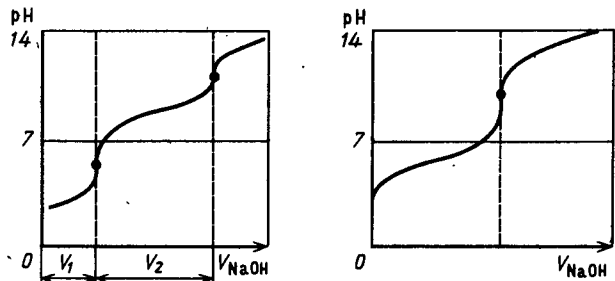


Рис. 13.19. К задаче 31

Рис. 13.20. К задаче 32

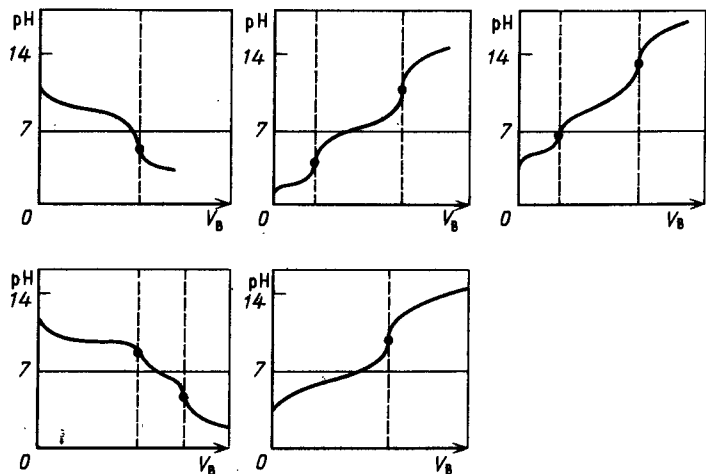


Рис. 13.21. К задаче 33

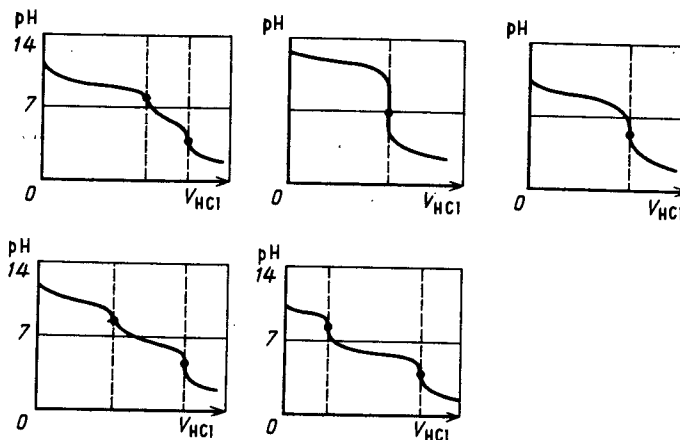


Рис. 13.22. К задаче 34

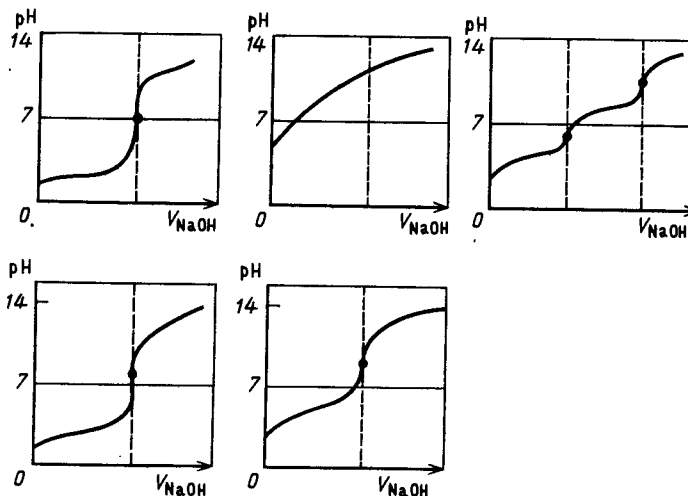


Рис. 13.23. К задаче 35

30. Каково практическое значение кривых титрования?

31. Какому случаю: титрованию двухосновной кислоты или титрованию смеси двух кислот ($C_1 \neq C_2$) раствором щелочи соответствует кривая титрования?

32. Кривая титрования CH_3COOH раствором щелочи представлена на графике. Как изменится положение кривой, если титровать раствор CH_3COOH той же концентрации, но содержащий CH_3COONa , и $C(CH_3COOH) = C(CH_3COONa)$?

33. Какая из кривых титрования соответствует титрованию: а) C_6H_5COOH ($K_A=6,2 \cdot 10^{-5}$); б) $HCl + CH_3COOH$ ($K_{CH_3COOH}=1,74 \cdot 10^{-5}$); в) $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$ ($K_{A_1}=7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{A_2}=6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{A_3}=4,2 \cdot 10^{-13}$) раствором щелочи; г) $NH_3 \cdot H_2O$ ($K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$); д) $NaOH + Na_2CO_3$ ($pK_{B_1}=3,68$, $pK_{B_2}=7,63$) раствором HCl ?

34. Титрованию раствора какого вещества: $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ или смеси двух из них — соответствуют кривые титрования?

35. Титрованию раствора какой кислоты: а) H_2SO_4 ($K_{A_1} \gg 1$, $K_{A_2}=1,2 \cdot 10^{-2}$); б) $HOOCCH_2(OH)CH_2COOH$ ($K_{A_1}=3,5 \cdot 10^{-4}$, $K_{A_2}=8,9 \cdot 10^{-6}$); в) H_3PO_4 ($K_{A_1}=7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{A_2}=6,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{A_3}=4,8 \cdot 10^{-13}$); г) C_6H_5OH ($K_A=1,0 \cdot 10^{-10}$); д) HCl ($K_A \gg 1$) соответствуют кривые титрования?

36. От каких факторов и как зависит скачок титрования?

37. Рассчитайте пределы скачка титрования 0,01 М раствора $C_6H_4(OH)COOH$ ($K_A=1,1 \cdot 10^{-3}$) 0,01 М раствором щелочи.

38. Рассчитайте пределы скачка титрования 0,01 М раствора $(C_2H_5)_2NH$ ($K_B=9,6 \cdot 10^{-4}$) 0,01 М раствором HCl .

39. В процессе титрования к 20,00 мл 0,02222 М раствора $CH_2(OH)COOH$ ($K_A=1,3 \cdot 10^{-4}$) прилито 15,00 мл 0,03333 М раствора KOH . Рассчитайте pH титруемого раствора.

40. В каких случаях кислотно-основного титрования ТЭ совпадает с точкой нейтральности?

41. Какие из указанных веществ можно определить методом кислотно-основного титрования их водных растворов: $(CH_2CH_2)(COOH)_2$ ($K_{A_1}=1,6 \cdot 10^{-5}$, $K_{A_2}=2,3 \cdot 10^{-6}$), C_6H_5OH ($K_A=1,0 \cdot 10^{-10}$), H_2NCH_2COOH ($K_A=1,7 \cdot 10^{-10}$), HIO ($K_A=2,3 \cdot 10^{-11}$), $o-C_6H_4(COOH)_2$ ($K_{A_1}=1,1 \cdot 10^{-5}$, $K_{A_2}=4,0 \cdot 10^{-6}$), $NaHSO_4$ ($K_{A_2}=1,2 \cdot 10^{-2}$), NaH_2PO_4 ($K_{A_2}=6,3 \cdot 10^{-8}$)?

42. Какие из указанных ниже веществ можно определить последовательным титрованием раствором HCl или $NaOH$ по ступеням диссоциации: $H_2NCH_2-CH_2NH_2$ ($K_{B_1}=9,1 \cdot 10^{-5}$, $K_{B_2}=1,5 \cdot 10^{-7}$), $C_6H_4(COOH)_2$ ($K_{A_1}=2,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{A_2}=2,5 \cdot 10^{-5}$), H_2SO_4 ($K_{A_1} \gg 1$, $K_{A_2}=1,2 \cdot 10^{-2}$), H_3PO_4 ($K_{A_1}=7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{A_2}=6,3 \cdot 10^{-8}$)?

43. Какие из веществ — KOH , K_2CO_3 , $KHCO_3$ или смесь каких двух из них находится в растворе, если на титрование его аликвотной части в присутствии фенолфталеина идет V_1 , а на титрование такой же аликвотной части в присутствии метилового оранжевого — V_2 раствора HCl (см. ниже)?

Раствор пробы	1	2	3	4	5
V_1 , мл	10,00	15,00	15,00	5,00	5,00
V_2 , мл	15,00	15,00	10,00	10,00	15,00

44. На титрование аликвотной части раствора $NaOH + Na_2CO_3$ в присутствии фенолфталеина израсходовано 10,00 мл 0,1000 М раствора HCl , а на титрование такой же аликвотной части в присутствии метилового оранжевого — 17,00 мл того же раствора HCl . Рассчитайте содержание компонентов смеси в растворе.

45. Пробу раствора смеси $HCl + H_3PO_4$ 10 мл разбавили в мерной колбе на 200 мл до метки. На титрование 10,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовано 17,00 мл раствора $NaOH$ с $T=0,004000$ г/мл, а на дотитрование в присутствии фенолфталеина — еще 8,00 мл того же раствора $NaOH$. Рассчитайте содержание компонентов смеси в 1 л раствора.

46. Оттитрованы две одинаковые аликвотные части раствора смеси $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$, одна — в присутствии метилового оранжевого; при этом израсходовано 12,00 мл 0,1000 М раствора $NaOH$, другая — в присутствии фенолфталеина, расход того же титранта составил 85,00 мл. Рассчитать содержание компонентов смеси в растворе.

47. Из 10 мл технической серной кислоты приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовано 26,00 мл раствора $NaOH$ с $T_{NaOH/H_2SO_4}=0,004900$ г/мл. Рассчитать молярность технической серной кислоты.

48. Навеска известняка 0,0850 г растворена в 40,00 мл раствора HCl с $T=0,003645$ г/мл в мерной колбе вместимостью 100 мл и объем раствора доведен до метки. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 10,00 мл 0,0500 М раствора $NaOH$. Рассчитать содержание (в %) $CaCO_3$ в известняке.

49. Пробу 10,00 мл спиртового раствора этилацетата разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки; 10,00 мл полученного раствора прокипятили в колбе с обратным холодильником с 20 мл 0,1100 М раствора $NaOH$. После охлаждения раствор оттитровали 4,00 мл раствора HCl с $T=0,001823$ г/мл. Рассчитать содержание $CH_3COOC_2H_5$ в пробе.

50. Пробу раствора $Ca(NO_3)_2$ обработали 20 мл раствора Na_2CO_3 с $T=0,005247$ г/мл, полученный осадок отфильтровали и промыли водой. Фильтрат и промывные воды собрали и в присутствии метилового оранжевого оттитровали 7,25 мл 0,1010 М раствора HCl . Рассчитать содержание нитрата кальция в пробе.

51. Навеска 0,1617 г нитрата аммония обработана при кипячении 20,00 мл 0,1615 М раствора $NaOH$. После охлаждения полученный раствор оттитрован 22,55 мл 0,05460 М раствора HCl . Рассчитать содержание азота в навеске.

52. Через колонку с катионитом в Н-форме пропустили 25,00 мл раствора $NiSO_4$. Элюат оттитрован 22,86 мл 0,1750 М раствора $NaOH$. Рассчитать молярность раствора $NiSO_4$.

53. Навеска 0,8007 г образца технического сульфата аммония обработана 15 мл 30%-го водного раствора формальдегида. Через 10 мин полученный раствор оттитрован 15,25 мл 0,1249 М раствора KOH . Рассчитать содержание $(NH_4)_2SO_4$ в образце.

54. Навеска 0,2315 г образца технического гидрофосфата аммония обработана в приборе для отгонки 50 мл 40%-го раствора $NaOH$ при кипячении. Выделяющийся аммиак поглощен 40 мл 0,0510 М раствора H_2SO_4 . После отгонки аммиака раствор H_2SO_4 , поглотивший NH_3 , оттитрован 11,12 мл 0,09000 М раствора $NaOH$. Рассчитать содержание $(NH_4)_2HPO_4$ в образце.

55. На титрование навески 0,2028 г Na_2CO_3 по фенолфталеину израсходовано 30,00 мл раствора HCl . Рассчитать концентрацию раствора HCl . Ответ: 0,06400 моль/л.

56. Навеска образца H_3PO_4 3,0000 г разбавлена водой, на ее титрование израсходовано 20,85 мл раствора $NaOH$ с $T_{NaOH/P_2O_5}=0,006538$ г/мл. Сколько процентов P_2O_5 содержится в образце? Ответ: 4,57%.

57. После пропускания газовой смеси $H_2O + H_2 + CO_2 + N_2$ через 50,00 мл 0,2000 М раствора $NaOH$ раствор оттитрован по фенолфталеину 50,0 мл 0,1200 М раствора HCl , при дотитровании по метиловому оранжевому израсходовано еще 33,33 мл того же титранта. Сколько граммов CO_2 содержится в порции пропущенного через раствор $NaOH$ газа? Ответ: 0,1760 г.

58. Навеску образца 0,3100 г, содержащего этиленгликоль,

обработали при кипячении точно измеренным объемом раствора уксусного ангидрида в пиридине. Полученный раствор разбавили водой и через 5 мин оттитровали 5,00 мл 0,10000 *M* раствора NaOH. Такой же объем раствора уксусного ангидрида в пиридине разбавили водой и через 5 мин оттитровали 35,00 мл того же раствора NaOH. Сколько процентов этилегликоля содержится в пробе? Ответ: 30,00%.

59. Навеску образца, содержащего *m*-крезол, растворили в ацетоне и оттитровали 7,50 мл 0,1015 *M* бензоильно-метанолового раствора гидроксида тетрабутиламмония. Сколько *m*-крезола содержится в навеске? Ответ: 0,08221 г.

60. Какие растворители называются: а) протонными, амфипротонными, протонными; б) протонными и апротонными; в) диполлярными апротонными? Приведите примеры.

61. Каковы достоинства неводных растворителей, применяемых в методе кислотно-основного титрования?

62. Что называется константой автопротолиза растворителя (K_S)? Напишите реакции самоионизации этанола; уксусной кислоты; жидкого аммиака, а также выражение K_S для этих растворителей.

63. Какие константы равновесия характеризуют кислотно-основные свойства растворителя?

64. Предложите подходящий растворитель для кислотно-основного титрования следующих соединений (на основании справочных данных по их константам диссоциации): CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

65. Напишите уравнения реакций кислотно-основного взаимодействия HClO_4 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ с CH_3COOH .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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

Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 2. М.: Химия, 1976. 480 с.

Янсон Э. Ю., Путьнин Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1980. 263 с.

Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 557 с.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Кн. 1. М.: Мир, 1979. 480 с.

Анорганikum. Т. 2. М.: Мир, 1984. 632 с.

Гурецкий И. Я., Кузнецова Л. Б., Оганесян Л. Б. Методические указания к практическим работам по методам кислотно-основного титрования. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. 47 с.

Бишоп Э. Индикаторы. Кн. 1 и 2. М.: Мир, 1976. 943 с.

Хольцбехер Э., Дивин Л., Крал М., Щуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.

ГЛАВА 14

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

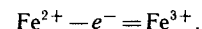
В основе многих методов обнаружения, определения и разделения веществ лежат окислительно-восстановительные (редокс) реакции. Те титриметрические методы, в которых в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей, называют окислительно-восстановительными методами титрования или редоксметрическими.

14.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

Из всех типов химических реакций, используемых в количественном анализе, окислительно-восстановительные — наиболее сложные по механизму. Тем не менее можно установить некоторую аналогию для окислительно-восстановительных реакций и реакций кислотно-основного взаимодействия: обмен протонов при кислотно-основном взаимодействии и обмен электронов в окислительно-восстановительных реакциях, восстановитель — донор электронов аналогичен кислоте — донору протонов, окислитель — аналог основания, окисленная и восстановленная формы составляют сопряженную пару подобно кислоте и основной формам; соотношение концентраций этих форм количественно характеризует окислительную способность системы (потенциал системы) и кислотность (рН) соответственно.

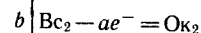
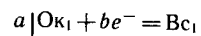
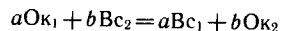
14.1.1. Окислительно-восстановительные системы

Отличительным признаком окислительно-восстановительных (редокс) реакций является перенос электронов между реагирующими частицами — ионами, атомами, молекулами, комплексами, в результате чего изменяется степень окисления реагирующих частиц, например



Поскольку электроны не могут накапливаться в растворе, одновременно должны проходить два процесса — потери и приобретения, т. е. процесс окисления одних и восстановления других частиц. Таким образом, любая окислительно-восстановительная реакция всегда может быть пред-

ставлена в виде двух полуреакций:



Исходная частица и продукт каждой полуреакции составляют окислительно-восстановительную пару или систему. Иными словами, в вышеприведенных полуреакциях Вс_1 является сопряженным с Ок_1 , а Ок_2 сопряжен с Вс_2 .

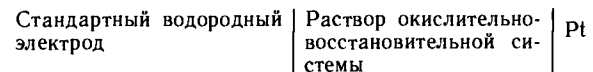
В качестве доноров или акцепторов электронов могут выступать не только частицы, находящиеся в растворе, но и электроды. В этом случае окислительно-восстановительная реакция происходит на границе электрод — раствор и называется электрохимической.

Окислительно-восстановительные реакции, как и все химические реакции, в той или иной мере обратимы. Направление реакций определяется соотношением электронно-донорных свойств компонентов системы одной окислительно-восстановительной полуреакции и электронно-акцепторных свойств второй (при условии постоянства факторов, влияющих на смещение равновесных химических реакций). Перемещение электронов в ходе окислительно-восстановительных реакций приводит к возникновению потенциала. Таким образом, потенциал, измеренный в вольтах, служит мерой окислительно-восстановительной способности соединения*.

Стандартные потенциалы. Для количественной оценки окислительных (восстановительных) свойств системы в раствор погружают электрод из химически инертного (индифферентного) токопроводящего материала. На границе раздела фаз (электрод — раствор) происходит электронообменный процесс, приводящий к возникновению потенциала, являющегося функцией активности электронов в растворе. Значение потенциала тем больше, чем выше окислительная способность раствора.

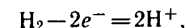
Абсолютное значение потенциала системы измерить нельзя. Однако если выбрать одну из окислительно-восстановительных систем в качестве стандартной, то относительно нее становится возможным измерение потенциала любой другой окислительно-восстановительной системы независимо от выбранного индифферентного электрода. В качестве стандартной выбирают систему H^+/H_2 , потенциал которой [при $p_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5$ гПа (1 атм) и $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л при любой температуре] принят равным нулю. При таких

условиях э. д. с. гальванической цепи

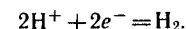


определяется составом раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару.

Потенциал любой окислительно-восстановительной системы, измеренный в стандартных условиях относительно водородного электрода, называют стандартным потенциалом (E^0) этой системы. Стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы принято считать положительным, если система выступает в качестве окислителя и на водородном электроде протекает полуреакция окисления:



или отрицательным, если система играет роль восстановителя, а на водородном электроде происходит полуреакция восстановления:



Абсолютное значение стандартного потенциала характеризует «силу» окислителя или восстановителя*.

В справочной литературе в форме таблиц представлены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы наиболее часто встречающихся окислительно-восстановительных систем. В табл. 2 Приложения приведены некоторые из них.

Стандартный потенциал — термодинамическая стандартизованная величина — является очень важным физико-химическим и аналитическим параметром, позволяющим оценивать направление соответствующей реакции и рассчитывать активности реагирующих частиц в условиях равновесия.

Реальные потенциалы. Использование стандартных потенциалов применительно к конкретным растворам окислительно-восстановительных систем часто встречает серьезные затруднения и ограничения. Значение стандартного потенциала характеризует полуреакцию, участниками которой являются частицы одного «вида» без учета всех прочих возможных форм их существования в конкретных условиях (комплексы, в частности гидроксокомплексы различного

* Согласно решению ИЮПАК (Международный Союз теоретической и прикладной химии), принятому в 1953 г., знак стандартного потенциала соответствует полуреакции, записанной в форме восстановления.

* Потенциал системы равен работе, необходимой для перемещения единичного положительного заряда из бесконечности в данную систему.

состава, полимерные частицы, ассоциаты и пр.) и без учета межмолекулярного взаимодействия.

Для характеристики окислительно-восстановительной системы в конкретных условиях пользуются понятием реального (формального) потенциала $E^{0'}$, который соответствует потенциалу, установившемуся на электроде в данном конкретном растворе при равенстве 1 моль/л исходных концентраций окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов и зафиксированной концентрации всех прочих компонентов данного раствора:

$$E^{0'} = f(I, \beta, \text{ПР}, K_S, K_A, K_B).$$

Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем с аналитической точки зрения более ценны, чем стандартные потенциалы, так как истинное поведение системы определяется не стандартным, а реальным потенциалом и именно последний позволяет предвидеть протекание окислительно-восстановительной реакции в конкретных условиях. Реальный потенциал системы зависит от кислотности, присутствия посторонних ионов в растворе и может изменяться в широком диапазоне, как это иллюстрирует табл. 14.1.

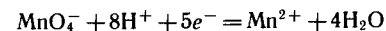
Смешанные потенциалы. Для окислительно-восстановительных полуреакций с многоэлектронным переносом возможно ступенчатое протекание реакций и существование

Таблица 14.1. Реальные потенциалы

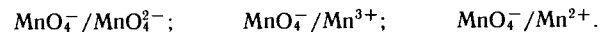
Окислительно-восстановительная система	Фон, 1 моль/л	E^0 , В	Окислительно-восстановительная система	Фон, 1 моль/л	E^0 , В
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	KCl	0,12	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	H_2SO_4	1,44
	HCl	0,50		(pH=1) H_3PO_4	1,36
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	0,70	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(pH=1) H_2SO_4	0,07
	H_3PO_4	0,59		NaHCO_3	0,04
	ЭДТА	0,12		NaOH	-0,03
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,02			
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	NaCl	0,65			
	HCl	0,60			
	H_2SO_4	0,58			

* Поскольку речь идет о потенциале системы в реальных условиях, правильной такой потенциал называть реальным. Тем не менее в зарубежной литературе и ряде работ советских авторов его называют формальным (формализованным).

в растворе одновременно нескольких окислительно-восстановительных пар. В этом случае возникает так называемый смешанный потенциал, отличающийся от стандартного и реального потенциалов, учитывающих систему, состоящую только из начального и конечного продуктов. Например, для полуреакции



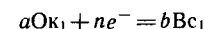
возможно существование следующих окислительно-восстановительных пар, часть из которых может находиться в растворе одновременно:



Поэтому значение потенциала, измеренного для этой системы (смешанного потенциала), может существенно отличаться от теоретически рассчитанного.

14.1.2. Уравнение Нернста

Для условий, отличных от стандартных (активности потенциалопределяющих ионов не равны единице), равновесный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции



может быть рассчитан с помощью уравнения Нернста:

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln(a_{\text{Ox}_i}^a/a_{\text{Bc}_i}^b),$$

где E^0 — стандартный потенциал, В; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; T — абсолютная температура, К; n — число электронов, участвующих в полуреакции; F — постоянная Фарадея $9,6585 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

После подстановки указанных величин ($T=298 \text{ К}$) и замены натурального логарифма на десятичный уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg(a_{\text{Ox}_i}^a/a_{\text{Bc}_i}^b).$$

Если учесть, что $a = \gamma[C]$, то

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg(\gamma_{\text{Ox}_i}^a/\gamma_{\text{Bc}_i}^b) + (0,059/n) \lg([\text{Ox}_i]^a/[\text{Bc}_i]^b) = E^{0'} + (0,059/n) \lg([\text{Ox}_i]^a/[\text{Bc}_i]^b).$$

Для разбавленных растворов $a \approx C$; активность металлов, чистых твердых фаз и растворителей принимают равной единице, активность газа — его парциальному давлению.

Потенциал окислительно-восстановительной системы равен ее стандартному потенциалу, если $a_{\text{Ox}_i} = a_{\text{Bc}_i} = 1$. В общем случае потенциал, характеризующий окислительно-

восстановительную систему зависит от природы ее компонентов (E^0) и отношения активностей (концентраций) восстановленной и окисленной форм. Величина $E^{0'}$ отражает влияние на потенциал веществ, концентрация которых в растворе не изменяется в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Уравнение Нернста применимо для термодинамически обратимых окислительно-восстановительных полуреакций. Для необратимых систем предлогарифмический коэффициент $0,059/n$ (нернстовский коэффициент) отличается от теоретически рассчитанного.

14.1.3. Факторы, влияющие на потенциал

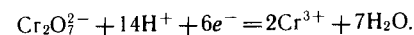
Рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал, являющийся аналитически важной количественной характеристикой системы, зависит прежде всего от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм этой системы. Однако значения потенциала, рассчитанные по этому уравнению и определенные экспериментально, как правило, не совпадают, если не принимать во внимание зависимость потенциала от ряда параметров (факторов), не входящих в уравнение Нернста. Не всегда возможно количественно оценить степень этого влияния. Так, в процессе окислительно-восстановительного титрования изменяется ионная сила раствора, может изменяться концентрация H^+ -ионов, которые в свою очередь приведут к изменению активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм реагирующих систем. Не всегда известны константы равновесия побочных реакций (протолитических, комплексообразования и др.) с участием окисленной и восстановленной форм, а потому учесть их влияние трудно.

Концентрации окисленной и восстановленной форм. Как следует из уравнения Нернста, значение равновесного потенциала зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм: увеличение концентрации окисленной формы, так же как уменьшение концентрации восстановленной формы, приводит к возрастанию потенциала. Однако эти изменения потенциала сравнительно невелики, например для $n=1$ увеличение концентрации окисленной формы в 1000 раз приводит к изменению потенциала на $(0,059/n) \lg 1000 \approx 0,188$.

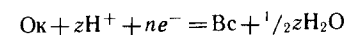
Ионная сила раствора. Изменение ионной силы раствора приводит, как правило, к изменению активности ионов. Поскольку заряды окисленной и восстановленной форм различны, различно и влияние ионной силы на эти формы. Другими словами, при изменении ионной силы раствора

отношение активностей в уравнении Нернста не остается постоянным. Если известны константы конкурирующих равновесий и концентрации присутствующих электролитов, в уравнении Нернста вместо стандартного потенциала следует использовать реальный потенциал, значение которого при постоянной ионной силе также постоянно (остается неизменным отношение коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм). Чем меньше ионная сила и заряд ионов, тем меньше различие E^0 и $E^{0'}$. В отсутствие конкурирующих реакций при ионной силе, равной нулю, $E^0 = E^{0'}$.

Кислотность. В очень многих окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода (гидроксония), например:



Для полуреакции в общем виде

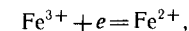


в соответствии с уравнением Нернста потенциал выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= E^{0'} + (0,059/n) \lg ([Ox] [H^+]^z / [Bc]) = \\ &= E^{0'} + (0,059/n) \lg ([Ox] / [Bc]) - 0,059z \text{ рН}. \end{aligned}$$

Очевидно, что изменение концентрации ионов водорода вносит существенный вклад в изменение потенциала окислительно-восстановительной системы.

Следует иметь в виду, что в тех случаях, когда в окислительно-восстановительной полуреакции ионы водорода не принимают непосредственного участия, они влияют на состояние ионов окисленной и восстановленной форм в растворе (изменение протолитических равновесий — реакции гидролиза, образование аквакомплексов и др.), тем самым изменяя потенциал. Проиллюстрировать это можно на примере системы



потенциал которой в явном виде не зависит от кислотности среды:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) = \\ &= 0,77 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]). \end{aligned}$$

Однако при $pH > 2,3$ (для 10^{-2} моль/л растворов) начинается выделение осадка $Fe(OH)_3$, $PR_{Fe(OH)_3} = 10^{-38}$ (рис. 14.1). Этот процесс приводит к изменению равновесной концентрации $[Fe^{3+}]$ в растворе, а следовательно, к из-

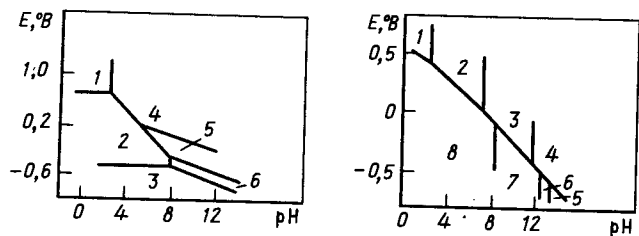


Рис. 14.1. Зависимость стандартного потенциала окислительно-восстановительных систем железа от pH:

1 — Fe^{3+} ; 2 — Fe^{2+} ; 3 — Fe ; 4 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5 — Fe_3O_4 ; 6 — $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Рис. 14.2. Зависимость стандартного потенциала системы $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ от pH:

1 — H_3AsO_4 ; 2 — H_2AsO_4^- ; 3 — HAsO_4^{2-} ; 4 — AsO_4^{3-} ; 5 — AsO_3^{3-} ; 6 — HAsO_3^{2-} ; 7 — H_2AsO_3^- ; 8 — H_3AsO_3

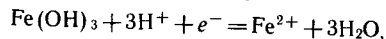
менению потенциала. Например, при $\text{pH}=3$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \text{PR}/(\text{OH}^-)^3 = 10^{-38}/(10^{-11})^3 = 10^{-5},$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (10^{-5}/[\text{Fe}^{2+}]) =$$

$$= 0,77 - 0,30 - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}] = 0,47 - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}].$$

По-видимому, более правильным в этом случае будет написание полуреакции следующим образом:



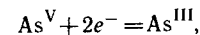
$$E = E^0 + 0,059 \lg ([\text{H}^+]^3/[\text{Fe}^{2+}]) = E^0 - 0,18\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}].$$

Значение pH среды иногда определяет возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции, а следовательно, и использования ее в аналитической химии. Так, в зависимости от кислотности раствора реальный потенциал восстановления перманганата принимает следующие значения: $\text{pH}=0$, $E^{\text{or}}=1,51$ В; $\text{pH}=3$, $E^{\text{or}}=1,23$ В; $\text{pH}=6$, $E^{\text{or}}=0,93$ В. Учитывая этот факт, можно использовать KMnO_4 для дифференцированного окисления следующих окислительно-восстановительных систем: $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36$ В; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,09$ В; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54$ В. При $\text{pH}=6$ окисляется только I^- , при $\text{pH}=3$ — I^- и Br^- , тогда как при $\text{pH}=0$ окислить можно все три иона.

Зависимость потенциала от pH, изображенная графически, наглядно иллюстрирует область существования доминирующих форм окислительно-восстановительной системы в зависимости от протолитических и окислительно-восстановительных свойств ее и называется диаграммой Пурбэ. Использование таких диаграмм позволяет предсказывать,

а при необходимости и регулировать направление окислительно-восстановительных реакций.

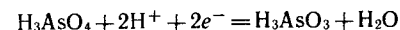
В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительную систему



потенциал которой определяется уравнением:

$$E = E^0 + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]).$$

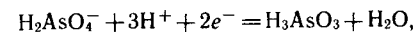
В зависимости от pH As^{V} может существовать в следующих формах: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} ($\text{p}K_1=2,2$; $\text{p}K_2=6,9$; $\text{p}K_3=11,5$). Для As^{III} возможны следующие формы существования: H_3AsO_3 ($\text{p}K_1=9,2$); H_2AsO_3^- ($\text{p}K_2=12,1$); HAsO_3^{2-} ($\text{p}K_3=13,4$) и AsO_3^{3-} . При $\text{pH}=0$ окислительно-восстановительная полуреакция протекает следующим образом:



и характеризуется потенциалом:

$$E = E^0 + 0,03 \lg ([\text{H}_3\text{AsO}_4] [\text{H}^+]^2/[\text{H}_3\text{AsO}_3]) = \\ = E^0 - 0,059 \text{pH} + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]).$$

При $\text{pH}=2,2$ для As^{V} преобладающей формой является H_2AsO_4^- и уравнение окислительно-восстановительной реакции принимает вид:



$$E = E^0 - 0,09 \text{pH} + 0,03 \lg ([\text{As}^{\text{V}}]/[\text{As}^{\text{III}}]).$$

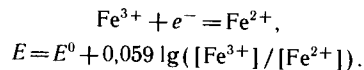
Диаграмма Пурбэ для рассмотренной системы изображена на рис. 14.2.

Конкурирующие реакции. Существенное влияние на потенциал оказывают любые побочные химические реакции, в которых участвуют окисленная и восстановленная формы. Наиболее часто такими реакциями являются реакции комплексообразования, при которых возможно существование в растворе ряда комплексных соединений. Довольно часто более склонна к реакциям комплексообразования окисленная форма, в результате чего потенциал системы и, следовательно, окислительные свойства уменьшаются.

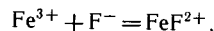
Зависимость потенциала от степени закомплексованности окисленной или восстановленной формы (от концентрации комплексообразующего реагента) широко используют в аналитической практике для регулирования окислительно-восстановительных свойств различных систем.

Рассмотрим пример, когда устойчивость комплексов окисленной и восстановленной форм существенно разли-

чаются и можно считать, что в реакции комплексообразования участвует один из компонентов окислительно-восстановительной пары, например окисленная форма:



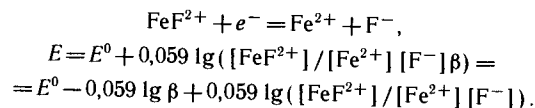
В избытке F^- -ионов Fe^{3+} образует ряд комплексных соединений (для простоты рассмотрим один из них):



Константа устойчивости определяется следующим выражением:

$$\beta = [\text{FeF}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-].$$

В таком случае окислительно-восстановительная реакция должна быть представлена:



Из последнего уравнения следует, что увеличение концентрации реагента, образующего комплекс с окисленной формой, приводит к уменьшению потенциала, а следовательно, окислительной способности системы.

Присутствие реагента, образующего комплексы с обеими формами окислительно-восстановительной системы, может привести как к увеличению, так и к уменьшению потенциала. Например, для рассматриваемой окислительно-восстановительной пары в присутствии CN^- -ионов протекают реакции комплексообразования, продуктами которых являются $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Соответствующие константы устойчивости:

$$\beta_{\text{Fe III}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6 = 1 \cdot 10^{31};$$

$$\beta_{\text{Fe II}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6 = 1 \cdot 10^{24}.$$

Уравнение Нернста для новой системы

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-},$$

$$E = E^0 + 0,059 \lg(\beta_{\text{Fe II}}/\beta_{\text{Fe III}}) +$$

$$+ 0,059 \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = E^0 - 0,42 +$$

$$+ 0,059 \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}).$$

Для очень разбавленных растворов ($\gamma \approx 1$)

$$E = 0,77 - 0,42 + 0,059 \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) =$$

$$= 0,3 + \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}).$$

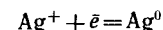
Таблица 14.2. Стандартные потенциалы системы Au^+/Au^0

Полуреакция	E^0 , В
$\text{Au}_2\text{O}_3 + e^- = \text{Au} + \text{H}_2\text{O}$	1,68
$[\text{AuBr}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,96
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0,69
$\text{AuI} + e^- = \text{Au} + \text{I}^-$	0,50
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60

Для случая, подобного описанному, окислительно-восстановительный потенциал зависит от соотношения констант устойчивости комплексов, образованных окисленной и восстановленной формами.

Изменение стандартного (реального) потенциала вследствие реакций комплексообразования используют для стабилизации в растворе ионов металлов. Например, как следует из табл. 14.2, цианидный комплекс золота (I) наиболее устойчив по отношению к реакциям окисления; некоторые неорганические лиганды, указанные в табл. 14.3, стабилизируют ионы Fe^{3+} , в то время как органические — ионы Fe^{2+} .

Аналогично влияние реакций осаждения на потенциал. Потенциал системы



в отсутствие осадителей определяется по уравнению

$$E = E^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+],$$

тогда как в условиях образования осадка AgCl потенциал становится функцией произведения растворимости осадка

Таблица 14.3. Стандартные потенциалы системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Полуреакция	E^0 , В
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,70
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
$[\text{FeF}_6]^{3-} + e^- = \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$	0,40
$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	0,61
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$[\text{Fe}(\text{ДП})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{ДП})_3]^{2+}$	1,10
$[\text{Fe}(\text{ОФ})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{ОФ})_3]^{2+}$	1,14
$[\text{Fe}(\text{NO}_2-\text{ОФ})_3]^{3+} + e^- = [\text{Fe}(\text{NO}_2\text{Ф})_3]^{2+}$	1,25

ДП — дипиридил; ОФ — о-фенантролин; $\text{NO}_2-\text{ОФ}$ — нитро-о-фенантролин.

и концентрации осадителя и определяется уравнением

$$E = E^0 + 0,059 \lg(\text{IP}_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-]).$$

Температура. Как следует из уравнения Нернста, потенциал системы зависит от температуры (предлогарифмический множитель). Кроме того, факторы, влияющие на потенциал, в свою очередь зависят от температуры, как, например, коэффициент активности. Особенно велико влияние температуры на потенциал окислительно-восстановительных систем, включающих гетерогенную фазу. Значения стандартных потенциалов относятся к температуре 298 К.

Более существенно влияние температуры на скорость окислительно-восстановительных реакций.

14.1.4. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций

Любая химическая система, находящаяся в неравновесном состоянии, стремится самопроизвольно перейти в равновесное, которое характеризуется минимальным значением энергии Гиббса. Разность энергии Гиббса конечного и исходного состояний химической системы ΔG можно рассматривать как движущую силу этого перехода.

С другой стороны, стандартная энергия Гиббса (или свободная энергия реакции) равна взятой с обратным знаком максимальной работе (за вычетом работы расширения), которую может совершить система. В реакциях с переносом электрона (в изобарно-изотермических условиях) мерой изменения свободной энергии реакции является работа преодоления разности потенциалов, возникшей в электрохимической ячейке, составленной из двух окислительно-восстановительных пар. Если потенциал одной из пар выбран в качестве эталона и остается постоянным, то изменение свободной энергии системы (работа по передаче n электронов общим зарядом, равным постоянной Фарадея $F = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль) пропорционально потенциалу второй окислительно-восстановительной пары:

$$-A = \Delta G^0 = -nF \Delta E^0.$$

Отсюда при $\Delta E^0 > 0$ значение $\Delta G^0 < 0$ — реакция самопроизвольна; при $\Delta E^0 < 0$ значение $\Delta G^0 > 0$ — реакция не идет без внешнего воздействия. В условиях равновесия окислительно-восстановительной реакции $\Delta G^0 = 0$, $\Delta E^0 = 0$.

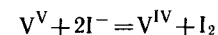
14.1.5. Окислительно-восстановительные равновесия и способы их смещения

Направление окислительно-восстановительных реакций определяется выигрышем энергии Гиббса. Самопроизвольное течение окислительно-восстановительной реакции приводит к образованию равновесной системы, относительно которой исходное состояние следует рассматривать как неравновесное. Для окислительно-восстановительных реакций неравновесность системы определяется разностью стандартных (реальных) потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар. Чем больше эта разность, тем, очевидно, больше вероятность и полнота протекания реакции. Расчеты показывают, что для практически полного протекания реакции в простейшем случае ($n=1$) минимальная разность стандартных (реальных) потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем должна быть 0,2 В.

Используя зависимость потенциала от ряда факторов, можно регулировать полноту протекания реакции и даже изменять ее направление на противоположное.

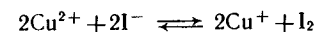
Рассмотрим несколько примеров.

1. Реальный потенциал системы V^V/V^{IV} в значительной мере зависит от рН, в то время как потенциал системы $I_2/2I^-$ практически не зависит при значениях $pH < 10$ (рис. 14.3). Поэтому направление и полноту протекания реакции



можно регулировать, изменяя рН растворов: при $pH < 3$ реакция смещена вправо, при $pH > 3$ — влево.

2. На основании значений $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,15$ В и $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,54$ В окислительно-восстановительная реакция



должна практически до конца идти справа и влево. Однако, если реакцию проводить в присутствии избытка KI, обра-

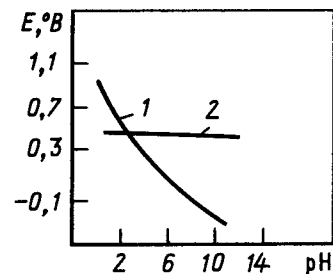
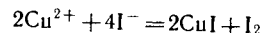


Рис. 14.3. Зависимость стандартного потенциала системы V^V/V^{IV} (1) и $I_2/2I^-$ (2) от рН

зуется малорастворимое соединение CuI ($\text{PP}_{\text{CuI}} = 10^{-12}$), в результате чего потенциал системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ будет существенно отличаться от вышеприведенного значения:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 + 0,059 \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]) = \\ = 0,15 + 0,059 \lg([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]/10^{-12}) = 0,87 + 0,059 \lg([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]).$$

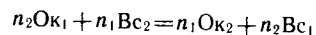
В этих условиях система $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ проявляет окислительные свойства по отношению к системе $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и реальное направление реакции



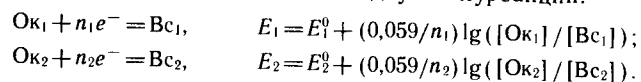
слева направо.

14.1.6. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях

Как уже указывалось, любая окислительно-восстановительная реакция



может быть представлена в виде двух полуреакций:



В условиях равновесия $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + (0,059/n_1) \lg([\text{Oк}_1]/[\text{Вс}_1]) = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg([\text{Oк}_2]/[\text{Вс}_2]), \\ E_1^0 - E_2^0 = (0,059/n_1n_2) \{n_1 \lg([\text{Oк}_2]/[\text{Вс}_2]) - n_2 \lg([\text{Oк}_1]/[\text{Вс}_1])\}, \\ [(E_1^0 - E_2^0)/0,059] n_1n_2 = \lg([\text{Oк}_2]^{n_1} [\text{Вс}_1]^{n_2} / [\text{Вс}_2]^{n_1} [\text{Oк}_1]^{n_2}).$$

Но для суммарной реакции выражение под знаком логарифма есть ни что иное, как константа равновесия K . Таким образом,

$$\lg K = n_1n_2 (E_1^0 - E_2^0)/0,059,$$

где $n_1 \cdot n_2$ — общее число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции двух сопряженных систем.

Соотношение между константой равновесия и э. д. с. окислительно-восстановительной реакции можно вывести также, если учесть, что изменение стандартной энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия этой реакции следующим образом (см. разд. 2.4):

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

В то же время величина ΔG^0 , как было показано, связана с ΔE суммарной реакции:

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E.$$

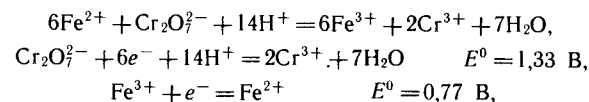
Следовательно,

$$RT \ln K = nF \Delta E^0; \quad \ln K = nF \Delta E^0/RT; \quad \lg K = n \Delta E^0/0,059.$$

Если при расчете константы использованы реальные значения потенциалов, то найденная константа равновесия является условной. Термодинамическая константа связана с разностью стандартных потенциалов.

Направление окислительно-восстановительной реакции, определяемое в общем случае константой равновесия K , зависит от разности потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем: при $E_1^0 > E_2^0$ реакция протекает слева направо; при $E_1^0 < E_2^0$ — справа налево; $E_1^0 = E_2^0$ характеризует состояние равновесия.

Рассчитаем константу равновесия реакции

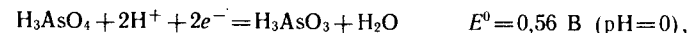
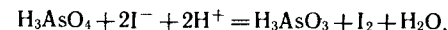


$$\lg K = [(1,33 - 0,77)/0,059] \cdot 1 \cdot 6 = 56; \quad K = 10^{56}.$$

Реакция идет практически до конца слева направо, о чем свидетельствует достаточно большая разность потенциалов реагирующих систем и значение K . Практически полная необратимость этой реакции подтверждается расчетом изменения свободной энергии Гиббса, исходя из значений разности потенциалов окислительно-восстановительных систем:

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E^0 = -6 \cdot 96485 \cdot 0,56 = -32,47 \text{ кДж/моль}.$$

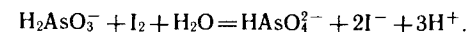
Например, окислительно-восстановительная реакция



характеризуется сравнительно небольшой константой равновесия:

$$\lg K = 2(0,56 - 0,54)/0,059 = 0,66; \quad K = 10^{0,66}$$

и поэтому не может быть использована в аналитической практике. Однако если учесть, что потенциал системы $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ зависит от рН (см. рис. 14.2), а системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ — не зависит, то, изменяя кислотность среды, можно сместить равновесие влево. Например, при рН=8 (вводят NaHCO_3) I_2 окисляет As^{III} в As^{V} :

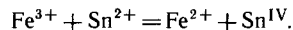


14.1.7. Механизм окислительно-восстановительных реакций

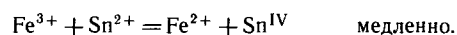
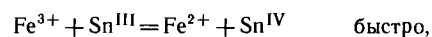
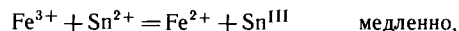
В зависимости от механизма можно выделить несколько типов окислительно-восстановительных реакций.

1. Окислительно-восстановительные реакции с непосредственным переносом электронов от восстановителя к окислителю в растворах. Такой переход затруднен присутствием молекул растворителя, а в случае комплексных ионов — изолирующим окружением центрального атома (на который или с которого должен переходить электрон) лигандами. По-видимому, такому переносу должно предшествовать разрушение или, по крайней мере, перестройка сольватных оболочек или комплексных структур. Возможна первоначальная перестройка координационных сфер до наиболее благоприятных конфигураций с последующим переходом электронов от восстановителя к окислителю с участием растворителя.

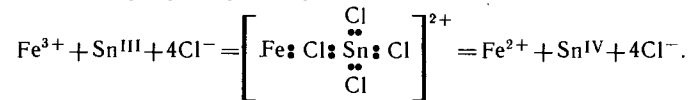
2. Окислительно-восстановительные реакции типа $M_1^{n+} - M_2^{m+}$, когда перенос электронов осуществляется через электронную систему аниона, который образует промежуточный комплекс с обоими металлами — так называемый электронный мостик. Пример такого типа реакции —



Выяснение механизма позволило интерпретировать эту реакцию как двухстадийную, причем одна из стадий замедлена, а вторая быстрая:

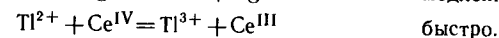
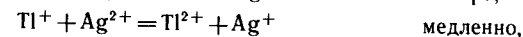
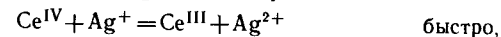


В присутствии Cl^- -ионов реакция существенно ускоряется, тогда как ClO_4^- -ионы, например, такого эффекта не дают. Этот факт может быть объяснен следующим образом: при достаточной концентрации Cl^- -ионов в растворе они образуют между ионами Fe^{3+} и Sn^{III} электронный мостик, способствующий эффективному переносу электронов от Sn^{2+} к Fe^{3+} , а затем разрушающийся с образованием Fe^{2+} и Sn^{IV} . Sn^{III} стабилизирован в виде хлоридного комплекса ($SnCl_4^-$) и также образует промежуточное соединение с Fe^{3+} :

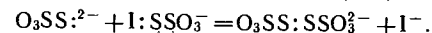
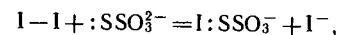


В присутствии ClO_4^- -ионов, являющихся слабым комплексообразующим реагентом, электронный мостик оказывается малозффективным.

3. Окислительно-восстановительные реакции между ионами металлов возможны и без образования электронного мостика. В этом случае в реакции участвует катализатор (ион металла), который попеременно окисляется и восстанавливается. Например, реакция между Tl^+ и Ce^{IV} катализируется ионами Ag^+ по следующей схеме:



4. Окислительно-восстановительные реакции между анионами неметаллов и молекулами, скорость которых достаточно велика. Механизм таких реакций можно уподобить органическим реакциям нуклеофильного замещения. Примером бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения (S_N2) является широко используемое в аналитической химии окисление тиосульфата раствором иода:



Непосредственное присоединение двух электронов к тиосульфату осуществляется при замещении иодида в промежуточном комплексе $I : SSO_3^-$ на тиосульфат. По аналогичному механизму иод окисляет многие S-содержащие органические соединения.

14.1.8. Кинетика окислительно-восстановительных реакций

Разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных систем определяет направление реакции, полноту ее протекания, но не ее кинетику. Не редки случаи, когда, несмотря на термодинамическую возможность (ΔG^0 отрицательно), окислительно-восстановительная реакция не может быть использована в аналитических целях, поскольку лимитирующим фактором оказывается недостаточная скорость ее. Поэтому наряду со значениями потенциалов необходимо в каждом конкретном случае учитывать кинетические особенности системы.

Кинетика окислительно-восстановительных реакций обусловлена их сложным механизмом, в значительной степени зависящим от природы реагирующих частиц, pH среды, присутствия посторонних компонентов и прочих факторов, учесть которые не всегда возможно. Тем не менее, варьируя условия проведения окислительно-восстановительных реакций, часто можно кинетические ограничения существенно уменьшить.

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на реакции, протекающие по внешнесферному механизму (скорость лимитируется скоростью переноса электрона) и внутрисферному, или мостиковому (скорость лимитируется переносом атома или группы атомов между реагирующими веществами). Скорость реакций, протекающих по внешнесферному механизму, определяется соотношением:

$$k = (k_1 k_2 K b)^{1/2},$$

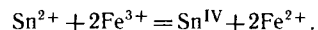
где k — константа скорости окислительно-восстановительной реакции (равная скорости реакции при концентрации реагентов 1 моль/л), л·моль⁻¹·с⁻¹; k_1 , k_2 — константы скорости восстановления окислителя и окисления восстановителя; K — константа равновесия окислительно-восстановительной реакции; b — коэффициент, зависящий от частоты столкновения незаряженных частиц.

Поскольку константа скорости окислительно-восстановительной реакции зависит от константы равновесия, скорость окислительно-восстановительных реакций с внешнесферным механизмом тем больше, чем больше разность окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих систем. Существенно изменить скорость окислительно-восстановительной реакции можно, повысив температуру, заменив растворитель или подобрав необходимый катализатор.

Проблемы кинетики окислительно-восстановительных реакций можно рассматривать с точки зрения теории активных столкновений, согласно которой в процессе реакции при столкновении реагирующих частиц сначала образуется промежуточный, так называемый «активированный комплекс», затем конечный продукт. Образование активированного комплекса возможно при условии, что сталкивающиеся частицы обладают минимальным запасом энергии, называемой энергией активации. На конечной стадии реакции при разрушении активированного комплекса освобождающаяся энергия поглощается раствором. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость, а следовательно, и константа скорости реакции.

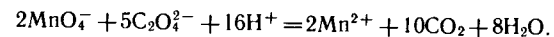
Изучение большого числа окислительно-восстановительных реакций позволило сделать некоторые обобщающие выводы.

1. К медленным относят окислительно-восстановительные реакции между ионами металлов, если ион восстановителя отдает, а ион окислителя принимает неодинаковое число электронов:

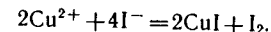


2. К медленным относят реакции между ионами неметал-

лов, связанные со структурными изменениями ионов:

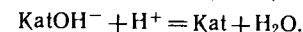
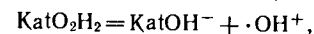
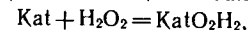


3. К быстрым относят реакции между катионами и анионами:



Каталитические реакции. Скорость многих окислительно-восстановительных реакций можно увеличить, если реакцию проводить в присутствии катализатора. При этом константа равновесия реакции и выход продуктов остаются неизменными. В присутствии катализатора процесс характеризуется многостадийной цикличностью, в результате каждого цикла катализатор регенерируется. Участие катализатора сводится к образованию новых промежуточных соединений, обладающих значительно меньшей энергией активации, чем в отсутствие катализатора.

Примером часто используемой в аналитической химии каталитической реакции является окисление тиосульфата пероксидом водорода, которая катализируется солями многовалентных металлов (V^{V} , W^{VI} , Mo^{VI} , Ti^{IV}). В качестве промежуточного соединения — активированного комплекса, по видимому, выступают окислители $\cdot\text{OH}^+$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$ и комплексные соединения, включающие катализатор (Kat):

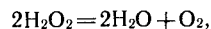


Индукцированные реакции. Большое число окислительно-восстановительных реакций относится к типу индуцированных. Реакция между А и В индуцирует реакцию между А и С, если при данных условиях последняя самопроизвольно не происходит или проходит очень медленно, но может быть вызвана одновременным протеканием реакции А с В. В этом случае А — актор, В — индуктор, С — акцептор. Индуцированная реакция не является побочной по отношению к основной, так как их скорости взаимосвязаны. Механизм таких реакций сводится к образованию в первичной реакции активного промежуточного вещества, реагирующего затем с компонентами второй реакции, которые в другом случае оказываются неактивными или реагируют чрезвычайно медленно.

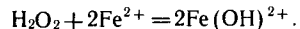
Согласно классификации Шилова, индуцированные реакции можно подразделить на индуцированные цепные и сопряженные.

Индукцированные цепные реакции проходят через стадии

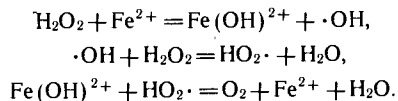
инициирования, распространения и завершения. Примером такой реакции является разложение пероксида водорода



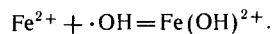
индуцируемое реакцией окисления железа:



Инициирование и распространение первой реакции связано с образованием ряда короткоживущих промежуточных соединений радикального типа, обладающих высоким запасом энергии активации:



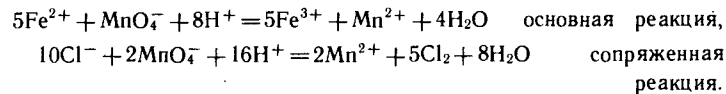
Цепь обрывается на стадии



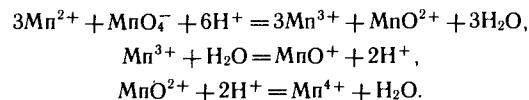
Механизм цепных индуцированных реакций сложен и мало изучен. Рассмотренная индуцированная реакция некоторыми исследователями трактуется иначе — в качестве промежуточного продукта предполагается образование $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и Fe^{3+} .

К группе цепных индуцированных реакций относится большое число окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений: на промежуточных стадиях образуются свободные радикалы и ион-радикалы, способствующие развитию этих реакций.

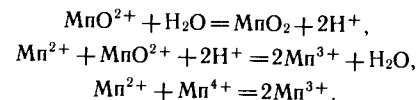
В сопряженной реакции участвуют, как правило, два окислителя и один восстановитель, или наоборот, причем одна из реакций термодинамически невыгодна в прямом направлении, или замедленна. Примером такой, часто встречающейся в аналитической практике, реакции является окисление Cl^- -ионов перманганатом в присутствии Fe^{2+} -ионов:



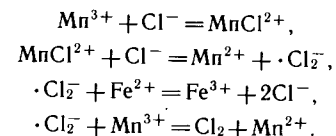
Вторая реакция реализуется с достаточно большой скоростью благодаря образованию промежуточных соединений Mn^{3+} и MnO^{2+} , быстро реагирующих с Cl^- -ионами:



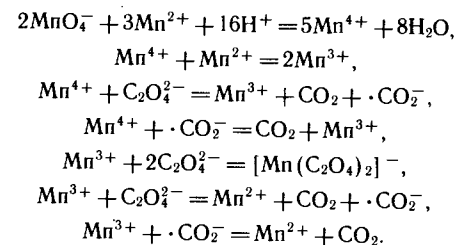
Параллельные конкурирующие реакции:



Сопряженное окисление Cl^- -иона включает следующие стадии:



Примером сложной сопряженной реакции, механизм которой до сих пор трактуется неоднозначно, является реакция между перманганатом и оксалатом, широко используемая в титриметрии. По-видимому, эта реакция является каталитической — роль индуктора и катализатора выполняет Mn^{2+} . В отсутствие Mn^{2+} наблюдается длительный индукционный период, в течение которого происходит накопление соединений марганца различной степени окисления, в том числе Mn^{2+} , ускоряющего общее течение реакции. Поскольку в процессе реакции не требуется введение внешнего катализатора, она является автокаталитической. Одна из возможных схем реакции:



Другая схема предусматривает в качестве промежуточного продукта образование ряда оксалатных комплексов $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-2n)+}$ и радикалов $\cdot\text{CO}_2^-$, $\cdot\text{C}_3\text{O}_4^-$, $\cdot\text{COOH}$.

14.1.9. Окислительно-восстановительные реакции в неводных средах

Добавление к воде смешивающихся с ней органических растворителей, как известно, с одной стороны, способствует изменению активности самой воды, с другой — изменению коэффициента активности многих ионов, поскольку изменяется диэлектрическая проницаемость среды. Все это,

естественно, сказывается на изменении потенциала окислительно-восстановительных систем при переходе от водных растворов к неводным. При этом могут изменяться механизм и скорость реакций.

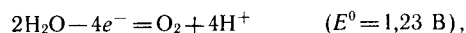
При использовании неводных растворителей для проведения окислительно-восстановительных реакций необходимо учитывать следующее.

1. Диэлектрическая проницаемость растворителя и его окислительно-восстановительные свойства влияют на взаимодействие ион—ион и ион—растворитель, а следовательно, состояние ионов в смешанном растворе может быть принципиально иным по сравнению с водным.

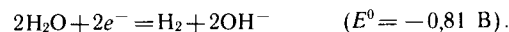
2. Ионы одного и того же элемента различной степени окисления, как правило, характеризуются различной энергией сольватации растворителем. Это приводит к стабилизации одной из форм окислительно-восстановительной системы в данном растворителе по сравнению с водой. Например, Cu^{2+} более сильный окислитель в ацетонитриле, чем в воде, поскольку стабилизирован ион Cu^+ .

3. Природа растворителя может заметно влиять на скорость окислительно-восстановительной реакции: многие реакции, для которых в промежуточных стадиях участниками были ионы и радикалы, генерируемые из молекул воды (OH^- , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$ и др.), замедляются в среде неводных растворителей. Этому же способствует уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя.

4. Используемые для проведения окислительно-восстановительных реакций растворители должны быть устойчивы к действию окислителей и восстановителей. «Рабочий диапазон» потенциалов растворителя должен быть достаточно велик. В этом смысле вода — высокоэффективный растворитель, так как для нее «рабочий диапазон» потенциалов широк и ограничен, с одной стороны, ее способностью окисляться более сильными окислителями:



с другой — восстанавливаться:



Однако область потенциалов, в которой вода может быть использована для окислительно-восстановительных реакций еще шире, поскольку реакция восстановления воды очень замедлена. Например, в 1 моль/л растворах сильных кислот рабочая область потенциалов практически простирается вплоть до 1,7 В.

К сожалению, систематических сведений об окислительно-восстановительных свойствах неводных растворителей мало.

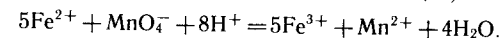
5. Органические растворители, используемые в аналитической химии для проведения окислительно-восстановительных реакций, естественно, должны хорошо растворять анализируемый объект, что создает дополнительные трудности при анализе неорганических соединений. Наибольшее распространение для указанных целей получили растворители с диэлектрической проницаемостью больше 25: ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, формамид, пропиленкарбонат и некоторые другие.

14.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В титриметрических методах расчет и построение кривой титрования дают возможность оценить, насколько успешным будет титрование, и позволяют выбрать индикатор. При построении кривой окислительно-восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а по оси абсцисс — объем титранта или процент оттитровывания.

14.2.1. Расчет теоретических кривых

Рассмотрим в качестве примера титрование 100 мл 0,1 (моль·экв)/л раствора FeSO_4 0,1 (моль·экв)/л раствором KMnO_4 в кислой среде ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л):



В любой момент титрования раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$. Концентрация реагирующих веществ устанавливается таким образом, что при равновесии потенциалы двух систем равны в любой точке кривой титрования. Следовательно, для вычисления потенциала пригодны два уравнения:

$$E = 0,77 + (0,059/1) \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]),$$

$$E = 1,51 + (0,059/5) \lg ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]).$$

Рассчитанные значения потенциалов удовлетворяют обоим уравнениям, но расчет может быть упрощен, исходя из следующего. Пока оттитрованы еще не все Fe^{2+} -ионы, концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} для любого момента титрования вычислить легко. Концентрацию не вошедших в реакцию MnO_4^- -ионов вычислить гораздо труднее, так как приходится использовать константу равновесия данной окислительно-восстановительной реакции, которая должна быть известна. Поэтому вначале до ТЭ удобнее пользоваться уравнением для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

При введении избытка перманганата легко рассчитать концентрации MnO_4^- и Mn^{2+} и значение потенциала, обусловленное этой парой.

1. Расчет потенциала до начала титрования (первый этап). Рассчитывая первую точку на кривой титрования до прибавления перманганата в раствор, нужно учитывать, что в растворе не могут присутствовать только Fe^{2+} -ионы, а всегда в малой концентрации присутствуют и Fe^{3+} -ионы, но равновесная концентрация их неизвестна. По этой причине при расчете кривых окислительно-восстановительного титрования обычно не приводят значение потенциала для точки, соответствующей моменту, когда в исследуемый раствор еще не прибавлен титрант.

2. Расчет потенциала в процессе титрования до точки эквивалентности (второй этап). Вычислим потенциал системы для точки на кривой, когда к 100 мл 0,1 (моль экв)/л раствора $FeSO_4$ прибавлено 50 мл 0,1 (моль экв)/л раствора $KMnO_4$ (50% оттитровывания). При этом в растворе находятся три компонента реакции: Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} ; концентрация четвертого (MnO_4^-) очень низка. Равновесная концентрация Mn^{2+} -ионов равна общей его концентрации за вычетом пренебрежимо малой концентрации непрореагировавших перманганат-ионов:

$$[Mn^{2+}] = (50 \cdot 0,1/150) - [MnO_4^-] \approx 5/150.$$

Такое приближение допустимо, поскольку константа равновесия этой реакции велика ($K \approx 10^{64}$). Такова же концентрация Fe^{3+} -ионов:

$$[Fe^{3+}] = (50 \cdot 0,1/150) - [MnO_4^-] \approx 5/150,$$

тогда

$$[Fe^{2+}] = (100 \cdot 0,1/150) - \{ (50 \cdot 0,1/150) - [MnO_4^-] \} = 5/150.$$

Подставляя значения равновесных концентраций железа (II) и железа (III), получаем:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg [5 \cdot 150 / (150 \cdot 5)] = 0,77 \text{ В,}$$

т. е. при оттитровывании 50% определяемого вещества потенциал системы равен стандартному потенциалу окислительно-восстановительной пары определяемого вещества.

Особый интерес представляют те точки на кривой титрования, которые соответствуют 0,1 мл недостатка и 0,1 мл избытка $KMnO_4$ (0,1% от эквивалентного объема), так как они определяют скачок потенциала вблизи точки эквивалентности. Вычислим первую из них (начало скачка). Поскольку в этот момент прилито 99,9 мл раствора $KMnO_4$, то в растворе осталось неоттитрованным Fe^{2+} в объеме 0,1 мл.

Следовательно, для этого момента:

$$[Fe^{3+}] = (99,9 \cdot 0,1/199,9) - [MnO_4^-] \approx 9,99/199,9,$$

$$[Fe^{2+}] = (100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1)/199,9 + [MnO_4^-] \approx 0,01/199,9,$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg [(9,99/199,9)/(0,01/199,9)] = 0,95 \text{ В}$$

3. Расчет потенциала в точке эквивалентности (третий этап). В приведенных выше уравнениях для значений потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар уравнием коэффициенты при членах, содержащих логарифмы, путем умножения второго уравнения на 5. После этого оба уравнения почленно сложим, учитывая, что $[H^+] = 1$ моль/л:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

$$5E = 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg ([MnO_4^-]/[Mn^{2+}])$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}][MnO_4^-]/[Fe^{2+}][Mn^{2+}]).$$

Так как в ТЭ MnO_4^- -ионы вводят в раствор в количестве, соответствующем уравнению реакции, то при равновесии на каждый MnO_4^- -ион должно приходиться 5 Fe^{2+} -ионов. Следовательно, в точке эквивалентности концентрация Fe^{2+} -ионов в 5 раз больше концентрации MnO_4^- , т. е. $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$. В то же время $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$. Поделив второе из этих равенств на первое, получаем:

$$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = [Mn^{2+}]/[MnO_4^-] \text{ и } [Fe^{3+}][MnO_4^-] / ([Fe^{2+}][Mn^{2+}]) = 1.$$

Так как $\lg 1 = 0$, $6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$,

$$E = (0,77 + 5 \cdot 1,51)/6 = 1,39 \text{ В.}$$

В общем случае потенциал в ТЭ рассчитывают по формуле

$$E_{экр} = (aE_{ок}^0 + bE_{вс}^0)/(a+b),$$

где a — число электронов, принятых окислителем; b — число электронов, отданных восстановителем.

4. Расчет потенциала после точки эквивалентности (четвертый этап). При введении 100,1 мл раствора $KMnO_4$ (конец скачка) раствор кроме эквивалентных количеств Fe^{2+} - и Mn^{2+} -ионов содержит избыток MnO_4^- -ионов. Концентрация железа (II) очень мала, поэтому:

$$[Fe^{3+}] = (100,1 \cdot 0,1/200,1) - [Fe^{2+}] \approx 10,01/200,1,$$

$$[Mn^{2+}] = (100,1 \cdot 0,1/200,1) - [Fe^{2+}] \approx 10,01/200,1,$$

$$[MnO_4^-] = (100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1/200,1) + [Fe^{2+}] \approx 0,01/200,1$$

Таблица 14.4. Изменение окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1 (моль·эquiv)/л раствора FeSO₄ 0,1 (моль·эquiv)/л раствором KMnO₄

Этапы титрования	Прибавлено KMnO ₄ , мл	Избыток, мл		[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺]	[MnO ₄ ⁻]/[Mn ²⁺]	Вычисления	E, В
		FeSO ₄	KMnO ₄				
II	50	—	—	50/50=1	—	E=0,77	0,77
	91	9	—	91/9≈10	—	E=0,77+0,059lg10	0,82
	99	1	—	99/1≈100	—	E=0,77+0,059lg100	0,88
	99,9	0,1	—	99,9/0,1≈1000	—	E=0,77+0,059lg1000	0,95
III	100	—	—	—	—	E=(0,77+5·1,51)/(5+1)	1,38
IV	100,1	—	0,1	—	0,1/100=0,001	E=1,51+(0,059/5)lg0,001	1,47
	101,0	—	1,0	—	1/100=0,01	E=1,51+(0,059/5)lg0,01	1,48
	110	—	10,0	—	10/100=0,1	E=1,51+(0,059/5)lg0,1	1,49
	200	—	100	—	100/100=1	E=1,51+(0,059/5)lg1	1,51

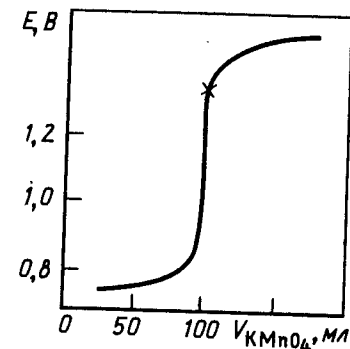


Рис. 14.4. Кривая титрования 100 мл 0,1 (моль·эquiv)/л раствора соли железа (II) 0,1 (моль·эquiv)/л раствором KMnO₄ ([H⁺]=1 моль/л)

и потенциал системы в этот момент титрования равен

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \lg [(0,01/200,1) / (10,01/200,1)] = 1,51 + (0,059/5) \lg 10^{-3} = 1,48 \text{ В.}$$

Скачок потенциала составляет 1,48—0,95=0,53 В. Результаты расчета кривой титрования сведены в табл. 14.4 и представлены на рис. 14.4.

Как следует из табл. 14.4 и рис. 14.4, кривая титрования асимметрична. Скачок титрования находится в интервале 0,95÷1,48 В, точка эквивалентности лежит не в середине скачка ($E_{\text{эки}} = 1,38 \text{ В}$).

При двукратном избытке титранта потенциал системы равен стандартному потенциалу окислительно-восстановительной пары титранта:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \lg 1, \quad E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В.}$$

При более строгом расчете кривых титрования следует использовать вместо стандартных реальные потенциалы.

14.2.2. Влияние условий титрования на ход кривых

Кривая титрования построена, исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, поэтому все факторы, влияющие на потенциал, будут оказывать влияние на форму кривой титрования и скачок на ней. К таким факторам относят значения стандартного потенциала систем определяемого вещества и титранта, число электронов, участвующих в полуреакциях, pH раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или осадителей, температуру, природу кислоты. Чем большее число электронов принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, тем более пологая кривая характеризует данное титрование. Скачок

титрования тем больше, чем больше разница окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя. При очень малой разнице их окислительно-восстановительных потенциалов титрование невозможно. Так, титрование Cl^- ($E=1,36$ В) перманганатом ($E=1,51$ В) практически невозможно. Часто бывает необходимо расширить интервал потенциалов, в которых находится скачок, если он мал. В таких случаях прибегают к регулированию скачка.

Значительно влияет на размер скачка уменьшение концентрации одного из компонентов окислительно-восстановительной пары (например, с помощью комплексообразующего реагента). Предположим, что в раствор вводят фосфорную кислоту, фториды или оксалаты, образующие комплексы с железом(III) и не взаимодействующие с железом(II), при этом потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ понижается. Если, например, вследствие реакции конкурирующего комплексообразования концентрация Fe^{3+} в растворе понизится в 10 000 раз, скачок потенциала на кривой титрования начнется уже не при $E=0,95$ В, а при

$$E=0,77+0,059 \lg [9,99/(0,01 \cdot 10^4)] = 0,71 \text{ В.}$$

Окончится он, как и раньше, при $E=1,48$ В. Таким образом, область скачка на кривой титрования в результате комплексообразования окажется значительно расширенной.

Повышение температуры, соответственно, увеличивает потенциал системы титранта и определяемого вещества.

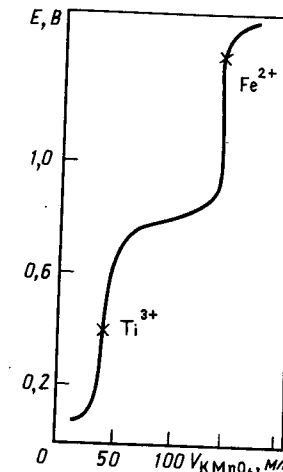
Итак, при выборе оптимальных условий окислительно-восстановительного титрования следует прежде всего учитывать их влияние на состояние окислительно-восстановительной системы, а следовательно, на реальный окислительно-восстановительный потенциал.

14.2.3. Титрование многокомпонентных систем

Анализируемый раствор может содержать несколько восстановителей или окислителей. Дифференцированное определение их возможно при условии, если на кривой титрования имеется несколько хорошо разделенных скачков достаточной протяженности. При этом разность между стандартными потенциалами определяемых систем должна быть не менее 0,2 В (для $n=1$).

Например, при титровании перманганатом калия раствора, содержащего ионы Fe^{2+} и Ti^{3+} , вначале будет титроваться более сильный восстановитель Ti^{3+} ($E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = 0,10$ В; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77$ В). Поэтому первая часть кривой титрования определяется стехиометрическим соотношением концентраций титана(IV) и титана(III), и потенциал может

Рис. 14.5. Кривая титрования 50 мл раствора, содержащего 0,1 (моль·эquiv)/л Ti^{3+} и 0,2 (моль·эquiv)/л Fe^{2+} , 0,1 (моль·эquiv)/л раствором KMnO_4 ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л)



быть рассчитан по уравнению

$$E_{\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+/\text{Ti}^{3+}} = 0,1 + (0,059/1) \lg ([\text{TiO}^{2+}] [\text{H}^+]^2 / [\text{Ti}^{3+}])$$

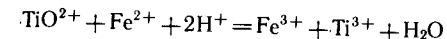
(примем $[\text{H}^+] = 1$ моль/л).

Кривая идентична случаю титрования индивидуального раствора титана(III) (рис. 14.5).

Потенциал в момент оттитровывания Ti^{3+} может быть рассчитан, если сложить почленно уравнения Нернста для систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$. Поскольку потенциалы окислительно-восстановительных систем при равновесии равны, можно записать:

$$2E = 0,1 + 0,77 + (0,059/1) \lg \{ [\text{TiO}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}] / ([\text{Ti}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]) \}.$$

Учитывая, что ΔE окислительно-восстановительных пар $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ значительно больше 0,2 В, можно считать, что основным источником ионов Fe^{3+} в растворе в этой точке является реакция



и, следовательно, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$. Подстановка этого соотношения в предыдущее уравнение для потенциала дает:

$$E_{\text{тэ}} = 0,87/2 + (0,059/2) \lg ([\text{TiO}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]).$$

Если при этом допустить, что $[\text{TiO}^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ практически равны их общим концентрациям, можно вычислить потенциал в точке эквивалентности.

После первой точки эквивалентности раствор содержит значительные количества ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , и значения потенциалов для построения кривой титрования следует

вычислять по уравнению

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Кривая титрования на втором участке практически идентична кривой титрования раствора ионов Fe^{2+} (см. рис. 14.4).

Аналогично, при титровании раствора, содержащего ионы одного и того же элемента разной степени окисления (V^{IV} , V^{V} , W^{V} , W^{VI} , Mo^{IV} , Mo^{V} , Mo^{VI}), можно получить кривую с двумя и более степенями.

14.2.4. Определение точки эквивалентности

В окислительно-восстановительных методах титрования, так же как в методах кислотно-основного взаимодействия, возможны различные способы индикации точки эквивалентности.

1. Безындикаторные методы применимы при использовании окрашенных титрантов (растворы KMnO_4 , I_2), значительный избыток которых (сверх эквивалентного количества) придает раствору визуально фиксируемую окраску.

2. Индикаторные методы могут быть химическими, если при этом используют в качестве индикаторов химические соединения, резко изменяющие свою окраску вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка на кривой титрования).

Иногда в окислительно-восстановительных методах титрования применяют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, конго красный и др. Эти индикаторы в конечной точке титрования необратимо окисляются избытком окислителя и при этом меняют свою окраску.

Возможно применение флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов при титровании восстановителей сильными окислителями. К числу флуоресцентных индикаторов относят многие вещества (акридин, эухризин и др.), излучающие в видимой области при определенных значениях pH раствора после облучения их ультрафиолетовым излучением. Хемилюминесцентными индикаторами являются вещества (люминол, люцигенин, силоксен и др.), излучающие в видимой области спектра в конечной точке титрования вследствие экзотермических химических процессов. Хемилюминесценция наблюдается главным образом при реакциях окисления пероксидом водорода, гипохлоритами и некоторыми другими окислителями. Достоинством флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов является то, что их можно

применять для титрования не только прозрачных и бесцветных, но и мутных или окрашенных растворов, для титрования которых обычные редокс-индикаторы непригодны.

Индикаторные методы могут быть также физико-химическими: потенциметрические, амперометрические, кондуктометрические и др.

14.2.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикаторы, используемые в окислительно-восстановительных методах анализа, являются либо общими окислительно-восстановительными индикаторами (как, например, дифениламин), которые изменяют свою окраску при определенном значении потенциала независимо от природы определяемого вещества и титранта, либо специфическими, реагирующими на присутствие каких-то определенных соединений (например, крахмал — индикатор на I_2 , SCN^- — индикатор на Fe^{3+}).

При выборе окислительно-восстановительных индикаторов к ним предъявляют следующие требования.

1. Окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна быть различна.

2. Интервал значений потенциалов, при котором происходит редокс-переход индикатора, а следовательно, и изменение его окраски, должен быть мал и совпадать со скачком на кривой титрования.

Таблица 14.5. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		E^0 , В, при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л
	Ind _{ок}	Ind _{вс}	
Нейтральный красный	Красная	Бесцветная	0,24
Метиленовый синий	Синяя	»	0,53
Дифениламин	Фиолетовая	»	0,76
Дифенилбизидин	»	»	0,76
Дифенилбизидинсульфонат натрия	Красно-фиолетовая	»	0,84
Дифениламиносульфокислота	То же	»	0,85
Эриоглуцин А	Красная	Зеленая	1,00
Трис-1,10-фенаントролинат железа (II)	Бледно-голубая	Красная	1,06
<i>n</i> -Фенилантрапиловая кислота	Красно-фиолетовая	Бесцветная	1,08
о,о'-Дифениламиндикарбоновая кислота	Сине-фиолетовая	»	1,26
Трис-(2,2'-дипиридилат рутения)	Бесцветная	Желтая	1,33

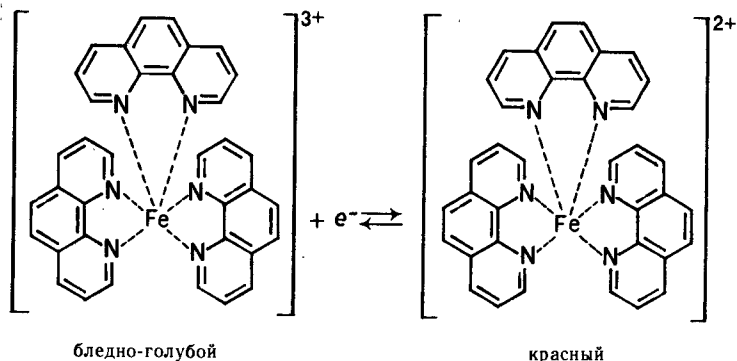
3. Изменение цвета раствора в конечной точке титрования должно быть отчетливым при небольшом количестве индикатора.

4. Индикатор должен быть устойчив к воздействию окружающей среды.

Окислительно-восстановительными индикаторами могут быть органические вещества, обладающие окислительно-восстановительными свойствами (дифениламин и его производные), либо комплексные соединения органических реагентов с металлами — в последнем случае при достижении определенного потенциала изменяется степень окисления закомплексованного металла (ферроин). В обоих случаях окисленная и восстановленная формы должны различаться окраской. Окислительно-восстановительные индикаторы, наиболее часто используемые в аналитической химии, представлены в табл. 14.5. Среди используемых в аналитической практике индикаторов часто встречаются такие, у которых окрашена окисленная форма $\text{Ind}_{\text{ок}}$, например у дифениламина и его производных. В присутствии окислителей дифениламин необратимо окисляется до бесцветного дифенилбензидина. Дифенилбензидин обратимо окисляется до дифенилбензидинфиолетового. Дифенилбензидин и дифенилбензидинфиолетовый легко переходят друг в друга ($E^0_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вс}}} = 0,76 \text{ В}$).

Из производных дифениламина наиболее широко применяют фенилантраниловую кислоту и дифениламиносульфокислоту (окисленная форма имеет красно-фиолетовый цвет у того и другого индикаторов).

Двухцветным индикатором является ферроин, представляющий собой комплекс Fe^{2+} с *о*-фенантролином



Крахмал является специфическим индикатором и в присутствии небольших количеств ионов I_3^- (I_2) образует адсорб-

ционный комплекс, окрашенный в синий цвет, в образовании которого участвует растворимая часть крахмала β -амилоза. Комплекс легко разрушается, а следовательно, раствор обесцвечивается при восстановлении I_2 до I^- . При большой концентрации I_2 крахмал разрушается, поэтому крахмал следует добавлять к растворам, содержащим незначительные количества иода, на что указывает светло-желтая окраска раствора.

Раствор крахмала, содержащий небольшие количества I_2 или I^- (иод-крахмальный индикатор), действует как общий окислительно-восстановительный индикатор и может быть использован при титровании сильных окислителей сильными восстановителями, или наоборот. В присутствии сильных окислителей ($E > 0,54 \text{ В}$) отношение концентраций иод—иодид велико, и наблюдается синяя окраска иод-крахмального комплекса; в присутствии сильных восстановителей ($E < 0,54 \text{ В}$) преобладают ионы I^- , окрашенный комплекс разрушается. При использовании иод-крахмального индикатора изменение окраски не зависит от природы реагентов, а определяется потенциалом системы в точке эквивалентности. Специфический индикатор можно использовать как внешний индикатор в капельном варианте.

К окислительно-восстановительным индикаторам применимо уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вс}}} = E^0_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вс}}} + (0,059/n) \lg [\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{вс}}].$$

Поскольку обычно принято считать, что переход окраски индикатора визуалью фиксируется при $0,1 < [\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{вс}}] < 10$, область потенциалов перехода окраски окислительно-восстановительного индикатора можно вычислить по уравнению

$$\Delta E = E^0_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вс}}} \pm (0,059/n).$$

У дифениламина интервал потенциалов перехода окраски лежит в пределах $0,73$ — $0,79 \text{ В}$, поэтому раствор индикатора будет бесцветным при $E < 0,73 \text{ В}$ и сине-фиолетовым — при $E > 0,79 \text{ В}$. Середина интервала потенциалов перехода окраски индикатора соответствует значению стандартного потенциала $E^0_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вс}}}$ индикатора.

Практически окислительно-восстановительный индикатор выбирают таким образом, чтобы E^0 индикатора совпало или было максимально близким к потенциалу точки эквивалентности и обязательно входило в интервал потенциалов, соответствующий скачку титрования.

На потенциал окислительно-восстановительных индикаторов существенно влияют рН среды и ионная сила раствора. Если рН среды в процессе титрования изменяется резко,

переход окраски индикатора может не совпадать со скачком титрования.

Использование индикатора неизбежно приводит к погрешности при титровании — так называемой индикаторной погрешности, поскольку титрование заканчивается не при потенциале точки эквивалентности, а при потенциале, соответствующем изменению окраски индикатора (конечная точка титрования — КТТ). Например, при титровании раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , раствором бихромата калия в присутствии дифениламина ($E_{Ind}^0 = 0,76$ В) интервал перехода окраски индикатора равен $0,76 \pm 0,03 = (0,73 \div \div 0,79)$ В, потенциал в точке эквивалентности (ТЭ)

$$E_{ТЭ} = (6 \cdot 1,33 + 0,77) / 7 = 1,25 \text{ В.}$$

Сопоставление значений потенциала в точке эквивалентности (1,25 В) и потенциала конечной точки титрования (0,76 В) свидетельствует о том, что часть ионов Fe^{2+} остается неоттитрованной. Знак погрешности отрицательный.

Рассчитаем абсолютную погрешность титрования ($\Delta\%$), равную количеству недотитрованного Fe^{2+} . Титрование заканчивается при $E_{КТТ} = E_{Ind}^0$. Потенциал системы определяемого вещества к этому моменту совпадает с E_{Ind}^0 :

$$0,76 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]);$$

При этом остается неоттитрованным $\Delta\%$ Fe^{2+} . Если в ТЭ принять Fe^{3+} за 100%, то в момент изменения окраски индикатора ионов Fe^{3+} образуется на Δ меньше:

$$0,76 = 0,77 + 0,059 \lg [(100 - \Delta) / \Delta],$$

$$0,059 \lg [(100 - \Delta) / \Delta] = -0,01, \quad \Delta = -87\%$$

Поскольку индикаторная погрешность велика, дифениламин не следует использовать в качестве индикатора в этих условиях.

В присутствии H_3PO_4 , связывающей Fe^{3+} в комплекс, реальный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} уменьшается ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,59$ В), а следовательно, изменится и потенциал в ТЭ:

$$E_{ТЭ} = (6 \cdot 1,33 + 0,59) / 7 = 1,22 \text{ В.}$$

Погрешность титрования в этом случае составит:

$$0,76 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]),$$

$$0,76 = 0,59 + 0,059 \lg [(100 - \Delta) / \Delta],$$

$$0,059 \lg [(100 - \Delta) / \Delta] = 0,17, \quad \Delta = 0,15\%.$$

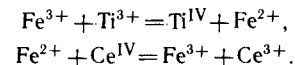
Индикатор принято считать пригодным для титрования, если индикаторная погрешность не превышает (0,1—0,2)%.

14.2.6. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Согласно широко применяемой классификации, название окислительно-восстановительного метода титрования происходит от названия стандартного раствора (титранта). В табл. 14.6 представлены наиболее часто используемые в аналитической практике методы.

Стандартные растворы, применяемые в окислительно-восстановительных методах титрования, характеризуются широким интервалом значений окислительно-восстановительных потенциалов, следовательно, аналитические возможности этих методов велики. В случае, если титруемый раствор содержит только один компонент, обладающий достаточно высокой способностью к присоединению электронов, а титрант — единственный источник электронов (или наоборот) и при этом имеется надежный способ индикации КТТ, применим способ прямого титрования. Если эти условия не выполняются, используют косвенные способы титрования. Окислительно-восстановительная реакция между определяемым веществом и титрантом должна удовлетворять общим требованиям, предъявляемым к реакциям, используемым в титриметрии.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает нестехиометрично или недостаточно быстро, применяют косвенные способы титрования: обратное титрование и титрование по замещению. Например, при цериметрическом определении Fe^{3+} используют способ титрования по замещению:



Ti^{3+} не мешает титрованию (см. разд. 14.2.3).

Окислительно-восстановительное титрование возможно, если в растворе присутствует одна подходящая степень окисления определяемого компонента. В противном случае до начала титрования необходимо провести предварительное восстановление (окисление) до подходящей степени окисления, как это делают, например, при анализе смеси Fe^{2+} и Fe^{3+} методом перманганатометрии. Предварительное восстановление (окисление) должно обеспечить количественный перевод определяемого элемента в нужную степень окисления. Вводимый для этой цели реагент должен представлять собой такое соединение, от избытка которого перед началом титрования легко освободиться (кипячением, фильтрованием и др.). В некоторых случаях методом редокси-

Таблица 14.6. Методы окислительно-восстановительного титрования

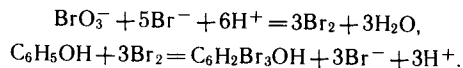
Название метода	Стандартный раствор (титрант)	Уравнения полуреакций системы титранта	E^0 , В	Особенности метода
Стандартный раствор — окислитель				
Перманганометрия	KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	Безындикаторный метод, используется в широкой области pH
		$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69	
		$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60	
Броматометрия	KBrO_3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52	Индикатор — метиловый оранжевый. Средства — сильнокислая
Цериметрия	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,44	Индикатор — ферроин. Средства — сильнокислая
Хроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	Индикатор — дифениламин. Средства — сильнокислая
Нитритометрия	NaNO_2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,20	Внешний индикатор — иодид-крахмальная бумага. Средства — слабокислая

Продолжение табл. 14.6

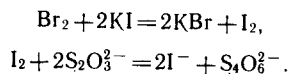
Название метода	Стандартный раствор (титрант)	Уравнения полуреакций системы титранта	E^0 , В	Особенности метода
Хлоридометрия	ICl	$2\text{ICl} + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1,06	Индикатор — крахмал. Средства — сильнокислая
Иодиметрия	I_2	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54	Индикатор — крахмал
Стандартный раствор — восстановитель				
Аскорбинометрия	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	0,18	Индикаторы — варианиновый синий или для определения ионов железа(III) — родандид калия. Средства — кислая
Титанометрия	TiCl_3	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	Индикатор — метиленовый голубой. Средства — кислая
Иодометрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09	Индикатор — крахмал. Вспомогательный реагент — KI. Средства — слабокислая или нейтральная

метрии определяют соединения, не изменяющие своей степени окисления. Так, титрованием по замещению определяют ионы кальция, цинка, никеля, кобальта и свинца в перманганометрии, сильные кислоты — в иодометрии.

Окислительно-восстановительные реакции успешно используют для определения органических веществ. Так, перманганатометрически определяют такие соединения, как глицерин, глюкозу, сахарозу, ацетилацетон, органические кислоты и др. При определении непредельных органических соединений часто используют реакцию бромирования их бромом, образующимся в кислой среде по реакции бромида с броматом:



Избыток брома определяют иодометрически:



Титанометрическое титрование используют для определения органических красителей — индиго, фуксина, метиленовой сини, малахитового зеленого, эозина, родамина и других веществ, которые при титровании восстанавливаются в бесцветные соединения.

Титрант, используемый при окислительно-восстановительном титровании, должен удовлетворять общим требованиям титриметрических методов анализа (см. гл. 12). Он должен быть достаточно сильным окислителем или восстановителем, чтобы реагировать практически до конца с титруемым веществом. Это требование означает, что реальный потенциал системы титранта должен быть значительно более положительным для окислителей и соответственно более отрицательным для восстановителей, чем реальные потенциалы систем титруемых компонентов. Но титрант не должен быть настолько сильным, чтобы реагировать с некоторыми другими компонентами раствора, помимо определяемого.

При выборе титранта для каждого конкретного определения следует учитывать мешающее влияние присутствующих в анализируемом растворе компонентов, кинетику реакции. Например, в присутствии хлороводородной кислоты лучше использовать в качестве титранта стандартный раствор бихромата калия, а не перманганата калия, так как хлорид-ионы могут восстанавливать перманганат калия. Применение азотной кислоты приводит к появлению в системе дополнительного окислителя, который может взаимодействовать с восстановителем или влиять на поведение индикатора.

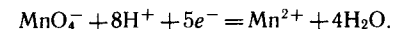
В ряде случаев для увеличения скорости окислительно-восстановительной реакции добавляют катализатор или нагревают раствор.

14.3. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

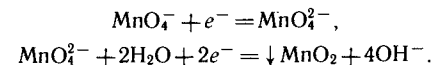
Перманганатометрия — один из наиболее часто применяемых методов окислительно-восстановительного титрования. В качестве титранта используют раствор перманганата калия, окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

14.3.1. Особенности и возможности метода

Наибольшее распространение в аналитической практике получил перманганатометрический метод определения в кислых средах: восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} проходит быстро и стехиометрично.



Особенностью метода является сильное влияние $[\text{H}^+]$ на E^0 системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$ (см. табл. 14.6). При титровании в сильноокислых средах чаще всего используют серную кислоту. Хлороводородную и азотную кислоты применять не следует, так как в их присутствии могут идти конкурирующие окислительно-восстановительные реакции. Восстановление перманганат-иона в щелочной среде протекает последовательно: сначала до манганат-иона MnO_4^{2-} , а затем до диоксида марганца MnO_2 :



Количественно восстановление перманганата в щелочной среде до манганата протекает в присутствии соли бария. $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ растворим в воде, в то время как BaMnO_4 — нерастворим ($\text{IP}_{\text{BaMnO}_4} = 2,46 \cdot 10^{-10}$), поэтому дальнейшее восстановление Mn^{VI} из осадка не происходит.

Перманганатометрически в щелочной среде, как правило, определяют органические соединения: формиаг, формальдегид, муравьиную, коричневую, винную, лимонную кислоты, гидразин, ацетон и др.

Индикатором конца титрования служит бледно-розовая окраска избытка титранта KMnO_4 (одна капля 0,004 моль/л раствора титранта придает заметную окраску 100 мл раствора). Поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении точки эквивалентности можно судить по появлению бледно-розовой окраски избытка титранта KMnO_4 при титровании прямым способом или по исчезновению окраски при

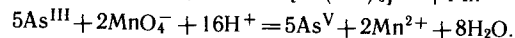
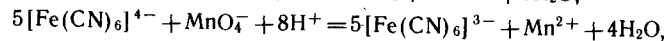
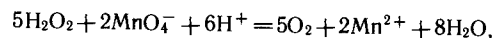
реверсивном титровании. При анализе окрашенных растворов рекомендуется использовать индикатор ферроин.

К достоинствам перманганометрического метода относят: 1) возможность титрования раствором KMnO_4 в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной); 2) применимость растворов перманганата калия в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми окислителями; 3) стехиометричность большинства окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- — при оптимально выбранных условиях с достаточной скоростью; 4) возможность титрования без индикатора; 5) доступность перманганата калия.

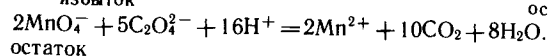
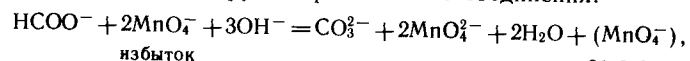
Наряду с перечисленными достоинствами метод перманганометрии имеет ряд недостатков: 1) титрант KMnO_4 готовят как вторичный стандарт, поскольку исходный реагент — перманганат калия — трудно получить в химически чистом состоянии; 2) реакции с участием MnO_4^- возможны в строго определенных условиях (рН, температура и т. д.); 3) титрование раствором KMnO_4 не рекомендуется проводить в присутствии Cl^- , что затрудняет определение некоторых веществ, поскольку HCl часто применяют для растворения минеральных объектов.

Перманганометрию используют в следующих целях (табл. 14.7).

1. Определение восстановителей. Если окислительно-восстановительная реакция между определяемым восстановителем и MnO_4^- протекает быстро, то титрование проводят прямым способом. Так определяют оксалаты, нитриты, пероксид водорода, железо(II), ферроцианиды, мышьяковистую кислоту и др.:



В случае замедленных реакций определение проводят способом обратного титрования избытка перманганата. Так определяют муравьиную, поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды и другие органические соединения:



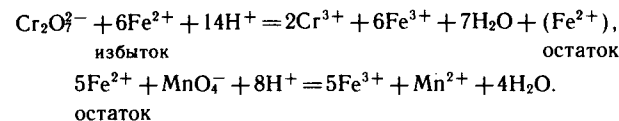
2. Определение окислителей. Добавляют избыток стандартного раствора восстановителя и затем титруют его остаток раствором KMnO_4 (способ обратного титрования). Например, хроматы, персульфаты, хлориты, хлораты и другие

Таблица 14.7. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений перманганометрическим методом

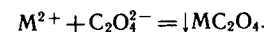
Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
S^{II}	$5\text{S}^{\text{II}} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{S}^{\text{IV}} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Прямое титрование. Среда — 2 моль/л HCl
S^{IV}	$5\text{S}^{\text{IV}} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{S}^{\text{VI}} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Среда — 1 моль/л H_2SO_4 , исключить до-ступ O_2
Ti^{III}	$5\text{Ti}^{\text{III}} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Ti}^{\text{IV}} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Среда — 1 моль/л H_2SO_4
W^{VI}	$5\text{W}^{\text{VI}} + 3\text{MnO}_4^- + 24\text{H}^+ = 5\text{W}^{\text{V}} + 3\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	То же
U^{IV}	$5\text{U}^{\text{IV}} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{U}^{\text{VI}} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	»
V^{IV}	$5\text{V}^{\text{IV}} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{V}^{\text{V}} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	»
Br^-	$10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br}_2$	Титрование в 2 моль/л H_2SO_4 при кипячении для удаления Br_2
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{MnO}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{MnO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + (\text{MnO}_4^-)$ ост.	Обратное титрование.

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , La ³⁺ , Th ³⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	$2\text{MnO}_4^- + \text{HCOO}^- + 3\text{Ba}^{2+} + 3\text{OH}^- = \downarrow 2\text{BaMnO}_4 + \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Остаток непрореагировавшего MnO_4^- после добавления соли бария титруют раствором формиата натрия
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , La ³⁺ , Th ³⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	$\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \downarrow \text{MC}_2\text{O}_4 + (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{ост.}}$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Осадок MC_2O_4 отделяют и отбрасывают, фильтрат и промывные воды титруют при 70—80 °С раствором KMnO_4 в среде 2 моль/л H_2SO_4 . Титрование по замещению
	$\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \downarrow \text{MC}_2\text{O}_4$ $\text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}^{2+}$	Осадок MC_2O_4 отделяют, промывают, растворяют в 2 моль/л H_2SO_4 и титруют, как указано выше

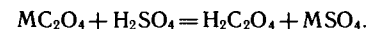
окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора Fe^{2+} , а затем оттитровав непрореагировавшее количество Fe^{2+} раствором KMnO_4 :



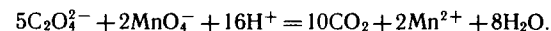
3. Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, проводят косвенным способом, например титрованием по замещению. Для этого определяемый компонент переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы кальция, цинка, кадмия, никеля, кобальта осаждают в виде малорастворимых оксалатов:



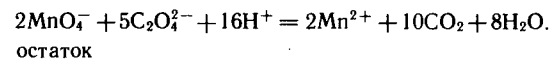
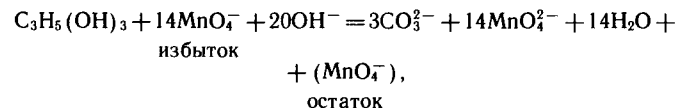
Осадок отделяют от раствора, промывают и растворяют в H_2SO_4 :



Затем $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (заместитель) титруют раствором KMnO_4 :



4. Определение органических соединений. Отличительной особенностью реакций органических соединений с MnO_4^- является их малая скорость. Определение возможно, если использовать косвенный способ: анализируемое соединение предварительно обрабатывают избытком сильнощелочного раствора перманганата и дают возможность реакции протекать необходимый период времени. Остаток перманганата титруют раствором оксалата натрия:



14.3.2. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия (вторичного стандарта)

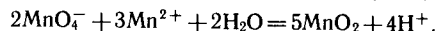
Обычно применяемый для приготовления растворов титранта твердый перманганат калия всегда в какой-то степени загрязнен диоксидом марганца, поэтому по точной навеске нельзя приготовить стандартные растворы перманганата.

Для получения достаточно устойчивых растворов перманганата принимают меры предосторожности. Наиболее важным фактором, влияющим на устойчивость перманганата, является каталитическое действие диоксида марганца, содержащегося в исходном препарате, а также образующегося при окислении перманганатом органических веществ, содержащихся в воде, применяемой для приготовления раствора. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Фильтрование следует проводить спустя некоторое время, чтобы произошло полное окисление примесей в воде, для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как целлюлоза реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Наиболее часто перманганат калия готовят в виде 0,05—0,10 (моль·экв)/л растворов. Навеску рассчитывают, учитывая, что $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ (кислая среда); $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ (слабокислая, нейтральная среда); $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/1$ (щелочная среда).

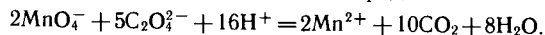
На технических весах в стеклянном бюксе взвешивают рассчитанную навеску исходного перманганата, переносят в коническую колбу и растворяют в определенном объеме дистиллированной воды при перемешивании. Обычно готовят 0,5—1,0 л 0,05 (моль·экв)/л раствора KMnO_4 . Свежеприготовленный раствор KMnO_4 нагревают до кипения и поддерживают эту температуру приблизительно 1 ч. Затем раствор охлаждают и фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Можно перед фильтрованием оставить раствор при комнатной температуре на несколько дней.

Разложение раствора KMnO_4 ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов Mn^{2+} и диоксида марганца:



Для получения устойчивого раствора реагента влияние этих факторов нужно свести к минимуму. Для этого стандартные растворы KMnO_4 хранят в темном месте в темных склянках со стеклянными пробками. Правильно приготовленный раствор KMnO_4 , хранящийся при описанных условиях, устойчив в течение нескольких месяцев.

Для установки характеристик раствора перманганата обычно используют свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакцию между перманганат- и оксалат-ионами в кислой среде можно записать:



Механизм реакции рассмотрен выше (см. разд. 14.1.8). Для стандартизации раствора перманганата можно применять оксид мышьяка (III) As_2O_3 , хч железо, полученное электролитическим путем, двойной сульфат железа (II) и аммония (соль Мора) $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KI .

Приготовление раствора установочного вещества $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (первичного стандарта) сводится к следующему. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ не содержит кристаллизационной воды и почти не гигроскопичен, чистую соль легко получить перекристаллизацией и высушиванием при 378—383 К. В связи с этим раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ готовят по точной навеске, которую рассчитывают, учитывая, что $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$. Раствор следует готовить примерно такой же концентрации, как раствор KMnO_4 .

Рассчитанную навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ взвешивают в бюксе на технических, затем на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу (пользуясь воронкой для пересыпания), растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и доводят объем до метки. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатками $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перенесенного в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор используют для стандартизации раствора KMnO_4 . Расчет титриметрических характеристик раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ аналогичен расчету для раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (см. разд. 13.3.1).

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор установочного вещества $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляют 10 мл 2 (моль·экв)/л раствора H_2SO_4 и нагревают на водяной бане примерно до 340—350 К. В начале титрования следует приливать из бюретки раствор KMnO_4 к горячему раствору оксалата по каплям. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Первоначально обесцвечивание раствора KMnO_4 будет происходить медленно, но затем по мере образования ионов Mn^{2+} оно ускоряется. Титрование заканчивают, когда избыточная капля раствора KMnO_4 окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1 мин (чтобы легче заметить бледно-розовую окраску, колбу рекомендуют ставить на лист белой бумаги). Используя средний объем * титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора KMnO_4 . При расчете учитывают, что в точке эквивалентности (ТЭ) число молей эквивалента титруемого вещества

* Усреднять следует не менее трех результатов измерения объемов, различающихся объемом одной капли (0,03—0,04 мл).

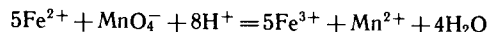
и титранта равны:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение железа(II)

В серноокислом растворе реакция окисления



протекает быстро и количественно. Обычно железосодержащие руды, минералы, сплавы растворяют в концентрированной HCl. При титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 в присутствии ионов Cl^- возникают осложнения, связанные с тем, что реакция окисления ионов Fe^{2+} ионами MnO_4^- индуцирует окисление хлорида. Для устранения этого явления титрование проводят после добавления «защитного раствора» Циммермана — Рейнгардта, в состав которого входят MnSO_4 , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Для его приготовления смешивают 67 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 500 мл H_2O , 133 мл концентрированной H_2SO_4 , разбавленной водой до 1000 мл, и 160 мл 85%-й H_3PO_4 . Назначение отдельных компонентов смеси состоит в следующем: 1) в присутствии Mn^{2+} сопряженное окисление Cl^- не наблюдается (см. разд. 14.1.8); 2) H_2SO_4 препятствует образованию продуктов гидролитического разложения солей железа и создает необходимую кислотность раствора для перманганатометрического титрования; 3) H_3PO_4 вводят для обесцвечивания раствора Fe^{3+} , имеющего желтую окраску и затрудняющего фиксирование конечной точки титрования по окраске перманганата, — образуется бесцветный комплекс $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$, одновременно улучшаются условия титрования, так как понижается реальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Выполнение работы. К исследуемому раствору соли железа(II) в мерной колбе прибавляют 1 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 примерно до половины емкости колбы, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой полученный раствор, добавляют 10 мл 2 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 и 2—3 мл 6 (моль·эquiv)/л раствора H_3PO_4 (в отсутствие Cl^-) или же 2—3 мл смеси Циммермана — Рейнгардта (в присутствии Cl^-). Холодный раствор медленно, при тщательном перемешивании титруют раствором KMnO_4 до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски. Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание железа(II):

$$\text{В ТЭ } n(1/1\text{FeSO}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

Содержание FeSO_4 (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{FeSO}_4} = C(1/5\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} M(1/1\text{FeSO}_4) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{FeSO}_4} = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M(1/1\text{FeSO}_4) V_{\text{к}} / [M(1/5\text{KMnO}_4) V_{\text{н}}],$$

где $V_{\text{к}}$, $V_{\text{н}}$ — вместимость колбы и пипетки соответственно.

Работа 2. Определение железа(III)

Для прямого перманганатометрического определения ионов Fe^{3+} необходимо их предварительно количественно восстановить до Fe^{2+} , используя один из восстановителей: SnCl_2 , Zn , N_2H_4 .

Выполнение работы. Исследуемый раствор соли железа переносят в колбу с клапаном Бунзена. Клапан представляет собой короткую резиновую трубку с продольным разрезом посредине, верхний конец трубки закрыт стеклянной палочкой. Благодаря такому устройству газы выходят из колбы, а воздух в колбу не попадает. Затем добавляют 20 мл 2 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 , 2—3 гранулы металлического цинка, закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане до полного восстановления Fe^{3+} . Полноту восстановления проверяют, поместив на часовое стекло каплю анализируемого раствора и 1—2 кристалла NH_4SCN , окрашивающегося в присутствии ионов Fe^{3+} в кроваво-красный цвет. Восстановленный раствор охлаждают, фильтруют, количественно переносят в мерную колбу и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Техника титрования и расчет аналогичны описанным при определении Fe^{2+} (см. выше):

$$n(1/1\text{Fe}^{3+}) = n(1/1\text{Fe}^{2+}) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

Содержание Fe^{3+} (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{Fe}^{3+}} = C(1/5\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} A(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{Fe}^{3+}} = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} A(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{к}} / [M(1/5\text{KMnO}_4) V_{\text{н}}].$$

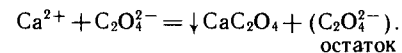
Работа 3. Анализ растворов, содержащих железо(II) и железо(III)

В отдельной пробе исходного раствора смеси ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} прямым титрованием раствором KMnO_4 определяют содержание Fe^{2+} . Параллельно в такой же пробе анализируемой смеси восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} (методику восстановления см. выше) и титруют раствором KMnO_4 суммарное количество ионов Fe^{2+} . Из результатов определения общего содержания железа, полученных титрованием восстановленного раствора, вычитают результат определения содержания Fe^{2+} до восстановления и вычисляют содержание в анализируемой смеси ионов Fe^{3+} .

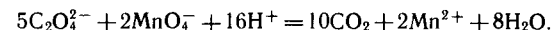
Работа 4. Определение кальция

Ионы Ca^{2+} определяют косвенно, используя реакцию осаждения их в виде CaC_2O_4 . При последующем титровании можно использовать способ обратного титрования (1) или по замещению (2).

1. Осаждают ионы Ca^{2+} фиксированным объемом стандартного раствора оксалата аммония, взятого в избытке:



Затем остаток $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ титруют раствором KMnO_4 :



2. Осаждают ионы Ca^{2+} раствором оксалата аммония, взятого в избытке. Осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной

водой, растворяют на фильтре в разбавленной серной кислоте. Образующуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий Ca^{2+} , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в химический стакан вместимостью 200—250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 1—2 мл 1 моль/л раствора HCl , 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают до 70—80 °С. Затем медленно, по каплям (1—2 капли в 1 с), при непрерывном перемешивании добавляют избыток нагретого раствора оксалата аммония. Расчет количества оксалата аммония проводят, как указано в разд. 12.6.2. После добавления раствора осадителя прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до исчезновения розовой окраски раствора и оставляют раствор с осадком на 1 ч на кипящей водяной бане для созревания осадка. Параллельно проводят осаждение не менее трех проб.

В случае осаждения ионов кальция фиксированным объемом раствора оксалата аммония с известной концентрацией (способ обратного титрования) созревший осадок оксалата кальция фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды осадок и стенки стакана, в котором проводилось осаждение. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу, добавляют 10 мл 1 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 , нагревают на водяной бане до 70—80 °С и титруют стандартным раствором KMnO_4 . Таким способом определяют содержание оксалат-ионов, не вошедших в реакцию с ионами кальция.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) = n(^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

Содержание Ca^{2+} (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = [C(^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} / 1000 - C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} / 1000] A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = [T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} / M(^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) - T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / M(^{1/5}\text{KMnO}_4)] A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}).$$

При определении ионов кальция по способу замещения созревший осадок оксалата кальция количественно переносят на плотный фильтр и тщательно промывают несколько раз небольшими порциями разбавленного раствора оксалата аммония для удаления ионов Cl^- . Признаком конца промывания может служить отсутствие белого осадка при действии на порцию (2—3 капли) промывных вод, подкисленную HNO_3 , раствором AgNO_3 . Затем промывают осадок дистиллированной водой для удаления избытка оксалат-ионов (отсутствие белого осадка при действии раствора Ca^{2+} на 2—3 капли промывных вод). Большого избытка промывных вод следует избегать, так как это может вызвать заметные потери за счет растворения осадка оксалата кальция. Бумажный фильтр прокальвают в центре острием стеклянной палочки, которую обмывают над фильтром серной кислотой, и тщательно промывают его 40—50 мл раствора 2 (моль·эquiv)/л H_2SO_4 и 2 раза дистиллированной водой порциями по 10 мл.

Осадок оксалата кальция растворяют в серной кислоте ($\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 9,1 \cdot 10^{-6} \gg \text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$), при этом образуется эквивалентное количество щавелевой кислоты. Полученный раствор

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нагревают на водяной бане до 70—80 °С и титруют стандартным раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Таким способом определяют содержание оксалат-ионов, связанных с определяемыми ионами кальция.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) = n(^{1/2}\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4); \quad n(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

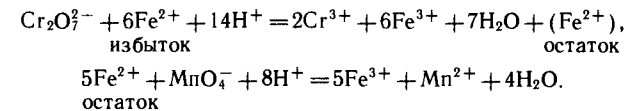
Содержание Ca^{2+} (в г) рассчитывают по формулам:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} A(^{1/2}\text{Ca}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{н}}].$$

Работа 5. Определение бихромата калия

Окислители определяют перманганатометрически способом обратного титрования. При определении бихромата калия используют реакцию взаимодействия его с солями двухвалентного железа в кислой среде, избыток которых оттитровывают стандартным раствором KMnO_4 :



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 , 2—3 мл 6 (моль·эquiv)/л раствора H_3PO_4 (в отсутствие Cl^-) или же 2—3 мл смеси Цинмермана — Рейнгардта (в присутствии Cl^-), а затем фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора FeSO_4 или соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Холодный раствор, имеющий зеленую окраску (окраска Cr^{3+}), титруют при тщательном перемешивании до появления сероватой окраски. Еще 1—2 избыточные капли перманганата калия окрасят раствор в отчетливо розовый цвет, но при этом он будет уже перетитрован.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(^{1/1}\text{FeSO}_4) - n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

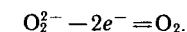
Содержание $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = [C(^{1/1}\text{FeSO}_4) V_{\text{FeSO}_4} / 1000 - C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} / 1000] M(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = [T_{\text{FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4} / M(^{1/1}\text{FeSO}_4) - T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / M(^{1/5}\text{KMnO}_4)] M(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}).$$

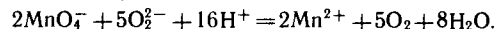
Работа 6. Определение пероксида водорода

При перманганатометрическом определении пероксида водорода используют его восстановительные свойства:



Реакцию окисления пероксида водорода перманганатом калия

в кислой среде можно записать:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий H_2O_2 , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 (моль·экв)/л раствора H_2SO_4 и титруют стандартным раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

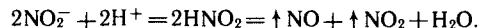
Содержание H_2O_2 (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{H}_2\text{O}_2} = C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} M(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{н}}),$$

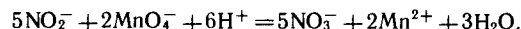
$$g_{\text{H}_2\text{O}_2} = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{н}}].$$

Работа 7. Определение нитритов

При перманганатометрическом определении нитритов изменяют порядок титрования на обратный (реверсивное титрование): стандартный раствор перманганата титруют анализируемым раствором нитрита. Это обусловлено тем, что нитриты разлагаются в кислой среде с образованием оксидов азота:



Реакцию окисления нитрита раствором перманганата калия можно записать:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий NaNO_2 , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят пипеткой аликвотную часть стандартного раствора перманганата калия, добавляют 10 мл 2 (моль·экв)/л раствора H_2SO_4 и 100 мл дистиллированной воды. Слегка нагрев разбавленный раствор перманганата калия, титруют его раствором нитрита натрия до обесцвечивания розовой окраски раствора от одной капли титранта.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{NaNO}_2) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4).$$

Содержание нитритов (в г) вычисляют по формулам:

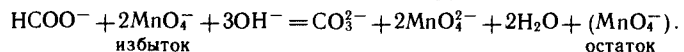
$$g_{\text{NaNO}_2} = C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} M(^{1/2}\text{NaNO}_2) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{NaNO}_2} = T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M(^{1/2}\text{NaNO}_2) V_{\text{к}} / [M(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{н}}],$$

где V — средний объем титранта, израсходованного на титрование.

Работа 8. Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты

При взаимодействии смеси муравьиной и уксусной кислот с избытком раствора перманганата калия в щелочной среде окисляется только формиат-ион, а ацетат-ион не реагирует:



Остаток MnO_4^- титруют оксалат-ионами.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий смесь НСООН и $\text{СН}_3\text{СООН}$, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный объем раствора KMnO_4 с известковой концентрацией и 2 (моль·экв)/л раствор KOH до $\text{pH} = 12$. После завершения реакции окисления НСООН (10—15 мин) подкисляют раствор до $\text{pH} = 1-2$ 1 (моль·экв)/л раствором H_2SO_4 и титруют непрореагировавший KMnO_4 стандартным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до обесцвечивания.

$$\text{В ТЭ } n(^{1/2}\text{НСООН}) = n(^{1/5}\text{KMnO}_4) - n(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4).$$

Содержание НСООН (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{НСООН}} = [C(^{1/5}\text{KMnO}_4) V_{\text{KMnO}_4} / 1000 -$$

$$- C(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / 1000] M(^{1/2}\text{НСООН}) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}),$$

$$g_{\text{НСООН}} = [T_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / M(^{1/5}\text{KMnO}_4) -$$

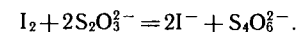
$$- T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / M(^{1/2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] M(^{1/2}\text{НСООН}) (V_{\text{к}} / V_{\text{н}}).$$

14.4. ИОДОМЕТРИЯ

Иодометрические методы основаны на применении стандартного раствора тиосульфата натрия для титрования иода, выделившегося при взаимодействии определяемого окислителя с избытком иодида калия (при титровании по замещению) или оставшегося в избытке при медленном взаимодействии определяемого восстановителя с фиксированным объемом стандартного раствора иода (в случае обратного титрования).

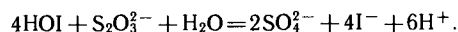
14.4.1. Особенности и возможности метода

Иодид-ион является восстановителем умеренной силы, его применяют для определения большого числа окислителей. Прямое титрование стандартным раствором KI не используют из-за трудностей индикации конечной точки титрования: прекращение образования свободного иода с помощью крахмала заметить нельзя. Поэтому для определения окислителей иодометрическим методом применяют способ титрования по замещению. Прямое титрование окислителей стандартным раствором тиосульфата натрия невозможно в связи с тем, что только I_2 в нейтральной или слабокислой среде окисляет ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ быстро в соответствии со стехиометрией реакции:

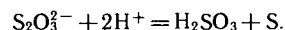


Другие окислители обладают способностью полностью или частично окислять тиосульфат до серы, сульфата или тетра-

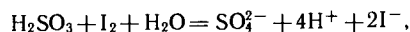
тионата, например:



При титровании иода раствором тиосульфата наиболее благоприятна нейтральная либо слабкокислая среда. Высокая кислотность раствора приводит к разложению тиосульфата:



H_2SO_3 реагирует с I_2 в мольном соотношении 1:1:



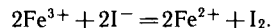
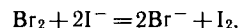
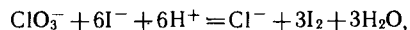
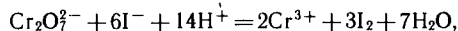
тогда как на 1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ расходуется $1/2$ моль I_2 . В щелочной среде иодометрическое определение также не следует проводить из-за реакции диспропорционирования иода.

Индикация конечной точки титрования в иодометрии проводится с помощью индикатора крахмала, который добавляют в титруемый раствор только при приближении конечной точки титрования (см. разд. 14.2.5). Изменение окраски титруемого раствора иода из красно-бурой в светло-желтую указывает на то, что следует прибавлять индикатор.

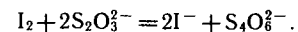
Методы иодометрии применимы для определения восстановителей, окислителей и веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. В связи с тем, что $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$ не зависит от pH среды (при $\text{pH} < 10$), регулируя $[\text{H}^+]$, можно изменять окислительно-восстановительный потенциал анализируемых окислительно-восстановительных систем. При этом расширяется возможность иодометрических методов.

Источники погрешностей в иодометрических методах следующие: 1) потери иода вследствие летучести; 2) окисление иодид-иона кислородом воздуха; 3) изменение характеристик стандартных растворов тиосульфата в процессе их хранения и использования; 4) изменение стехиометрии реакции иода с тиосульфатом при титровании щелочных растворов; 5) относительно медленная реакция окисления иодидов окислителями; 6) адсорбция элементарного иода поверхностно-активными веществами и некоторыми осадками, получающимися в процессе иодометрического титрования. Поэтому в конце титрования следует тщательно перемешивать титруемый раствор, содержащий осадок.

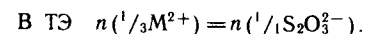
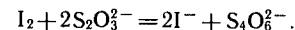
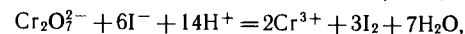
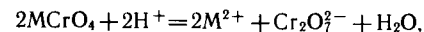
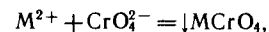
Иодометрию широко используют в аналитической практике для определения окислителей [хроматы, гипохлориты, галогены (хлор, бром), медь(II) и др.]:



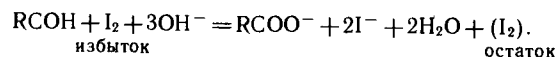
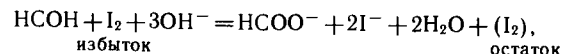
Выделяющийся во всех случаях иод оттитровывают раствором тиосульфата:



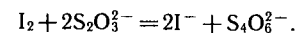
Вещества, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств в данных условиях (Pb^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -ионы), определяют способом титрования по замещению:



Органические вещества определяют, как правило, способом обратного титрования; добавляют избыток стандартного раствора иода к пробе, после того как реакция между иодом и органическим соединением пройдет до конца (окисление проводят в щелочной среде), непрореагировавший иод титруют стандартным раствором тиосульфата, создав слабкокислую среду. Так определяют, например, формальдегид и спирты:



Во всех случаях остаток непрореагировавшего иода титруют раствором тиосульфата:



Иодометрию широко используют в аналитической практике (табл. 14.8).

14.4.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия (вторичный стандарт)

Растворы тиосульфата обычно готовят из кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежеприготовленные растворы первое время медленно изменяют свои характеристики вследствие разложения тиосульфата натрия. По этим причинам готовят обычно раствор приблизительно необходимой концентрации и стандартизируют его по другому исходному веществу.

Важнейшими факторами, определяющими устойчивость

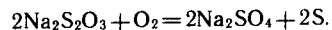
Таблица 14.8. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений иодометрическим методом

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Титрование по замещению, в результате предварительной реакции выделяется I ₂ , который титруют раствором Na ₂ S ₂ O ₃		
ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Среда — 0,5 моль/л HCl, реакция замедлена
Br ₂ , Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	То же
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$ $2\text{Mn}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Добавление Mn ²⁺ и NaOH, затем подкисление 2 моль/л HCl до pH = 4–5, введение KI
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$	Среда — 1 моль/л H ₂ SO ₄ , катализатор — NH ₄ MoO ₃
MnO ₄ ⁻	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Среда — 0,1 моль/л H ₂ SO ₄
MnO ₂	$\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Среда — 0,5 моль/л H ₂ SO ₄
NO ₂ ⁻	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Среда — 1 моль/л H ₂ SO ₄
Fe ³⁺	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	Среда — конц. раствор HCl, реакция замедлена
Ce ⁴⁺	$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- = 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$	Среда — 1 моль/л H ₂ SO ₄
S ₂ O ₈ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$	Среда нейтральная, перед титрованием подкислить раствором HCl
Fe(CN) ³⁻	$2\text{Fe}(\text{CN})_3^{3-} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-} + \text{I}_2$	Среда — 1 моль/л HCl
As ⁵⁺	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$	Среда — 5 моль/л HCl
Sb ⁵⁺	$\text{SbCl}_6 + 2\text{I}^- = \text{SbCl}_4 + 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	Среда 6 моль/л HCl
Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺	$\text{M}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \downarrow \text{MCrO}_4$ $2\text{MCrO}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{M}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{ROOH} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{ROH} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Осадок MCrO ₄ растворяют в 2 моль/л HCl в присутствии избытка KI
ROOH (органические пероксиды)		Среда — 0,1 моль/л HCl

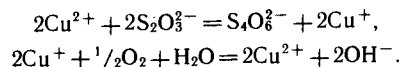
Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
R ⁻ COOH (карбоновые кислоты)	$6\text{R}-\text{COOH} + 5\text{KI} + \text{KIO}_3 = 6\text{R}-\text{COOK} + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	В присутствии избытка I ⁻ и IO ₃ ⁻
SO ₃ ²⁻	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ + \text{I}_2$	Остаток I ₂ в слабокислой среде титруют раствором Na ₂ S ₂ O ₃
S ²⁻	$\text{S}^{2-} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + \text{I}_2$	То же
Cd ²⁺ , Zn ²⁺	$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \downarrow \text{MS} + 2\text{H}^+$ $\text{MS} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{M}^{2+}$ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{I}_2$	Осадок MS растворяют в 3 моль/л HCl, добавляя изб. I ₂ , остаток которого титруют раствором Na ₂ S ₂ O ₃
CS (NH ₂) ₂ (тиомочевина)	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{I}^- + 10\text{H}^+ + \text{I}_2$	Остаток I ₂ в нейтральной среде титруют раствором Na ₂ S ₂ O ₃
NH ₂ NHCONH ₂ (семикарбазид)	$\text{NH}_2\text{NHCONH}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + 4\text{I}^- + 3\text{H}^+ + \text{I}_2$	То же

Продолжение табл. 14.8

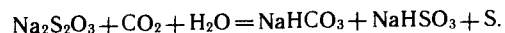
раствора тиосульфата, являются значения pH, присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и воздействие прямого солнечного света. Для приготовления растворов тиосульфата следует применять дистиллированную воду, не содержащую примесей ионов тяжелых металлов — катализаторов окисления тиосульфата кислородом воздуха:



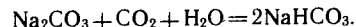
В присутствии катализаторов ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} реакция разложения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ускоряется за счет образования неустойчивых на воздухе ионов металла в низших степенях окисления, например:



Для приготовления растворов рекомендуется свежeproкипяченная вода, так как бактерии разлагают растворы тиосульфата. Активность бактерий при $\text{pH} = 9 \div 10$ минимальна. Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как хлороформ, бензоат натрия или HgI_2 . Кипячение воды для приготовления растворов тиосульфата также обеспечивает удаление растворенного CO_2 , под влиянием которого будут изменяться характеристики раствора, поскольку восстановителем вместо $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет выступать NaHSO_3 :



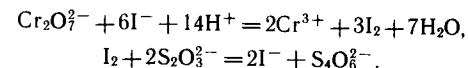
Добавление небольших количеств (0,1 г/л) Na_2CO_3 способствует удалению CO_2 :



Скорость разложения тиосульфата возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. Если в растворе появляется муть, то такой раствор следует заменить. Наиболее часто $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ готовят в виде 0,05 (моль·экв)/л растворов. Навеску рассчитывают, принимая $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{1}{1}$.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия (вторичного стандарта) дистиллированную воду для растворения тиосульфата натрия предварительно кипятят 1 ч, охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым KOH. Взвешенную в бюксе на технических весах навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде. Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят обычно через 5—7 дней.

Первичными стандартами для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут быть окислители [KBrO_3 , $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ и др.], выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов эквивалентное количество иода, который титруют стандартизируемым раствором тиосульфата. Чаще используют бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который можно легко получить в химически чистом состоянии перекристаллизацией; он негигроскопичен и не содержит кристаллизационной воды; растворы его устойчивы при продолжительном хранении. Способ стандартизации основан на реакциях:



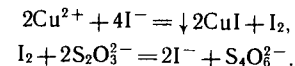
Методика приготовления раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ аналогична методике приготовления первичного стандарта $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. разд. 14.3.1). При расчете навески следует помнить, что $f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}$.

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор установочного вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляя 10 мл 2 (моль·экв)/л раствора H_2SO_4 и 1 г кристаллического KI (или соответствующий объем его концентрированного раствора). Колбы закрывают стеклянными пробками или накрывают часовыми стеклами, содержимое перемешивают, дают постоять 5—10 мин в темном месте пока не завершится реакция. Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем титруемый раствор разбавляют водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и заканчивают титрование в тот момент, когда синяя окраска раствора перейдет в светло-зеленую (ионы Cr^{3+}). Титриметрические характеристики раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают, учитывая, что в ТЭ $n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение меди(II)

Определение основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} и I^- и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве I_2 стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий ионы Cu^{2+} , в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора пипеткой переносят в конические колбы для титрования, добавляют по 2—3 г твердого KI и 5 мл 2 (моль·экв)/л

раствора H_2SO_4 . Колбы закрывают стеклянными пробками, которые перед титрованием обмывают дистиллированной водой. Выделившийся I_2 после завершения реакции (10—15 мин) титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала, как указано выше. В ТЭ $n(^{1/1}\text{Cu}^{2+}) = n(^{1/1}\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.

Содержание Cu^{2+} (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{Cu}^{2+}} = C(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} A(\text{Cu}^{2+}) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{п}}),$$

$$g_{\text{Cu}^{2+}} = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} A(\text{Cu}^{2+}) V_{\text{к}} / [M(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{п}}].$$

Работа 2. Определение сильных кислот

Реакция взаимодействия KI с KIO_3 протекает только в кислой среде:



Выделившийся I_2 растворяется в растворе KI , взятом в избытке:



Количество выделившегося иода эквивалентно количеству прореагировавшей кислоты. В растворах слабых кислот $[\text{H}^+]$ мала, окислительно-восстановительная реакция протекает медленно.

Выполнение работы. Навески KI (≈ 1 г) и KIO_3 ($\approx 0,1$ г), взятые примерно в двукратном избытке по сравнению с предполагаемым количеством сильной кислоты и взвешенные в бюксе на технических весах, переносят в конические колбы для титрования, приливают с помощью пипетки аликвотную часть анализируемого раствора кислоты. Колбы закрывают пробками, перемешивают 5 мин и оставляют еще на 5 мин. Пробки обмывают над колбами дистиллированной водой из промывалки и титруют выделившийся I_2 стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока окраска раствора не станет слабо-желтой. Затем добавляют 2—3 мл крахмала и дотитровывают иод стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски. В ТЭ $n(f_{\text{эвб}}\text{HAIп}) = n(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Содержание HAIп (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{HAIп}} = C(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} M(f_{\text{эвб}}\text{HAIп}) V_{\text{к}} / (1000 V_{\text{п}}),$$

$$g_{\text{HAIп}} = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} M(f_{\text{эвб}}\text{HAIп}) V_{\text{к}} / [M(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{п}}].$$

Работа 3. Определение сульфитов

Сульфиты определяют иодометрически способом обратного титрования. К анализируемой пробе добавляют избыток стандартного раствора иода, после того как реакция между иодом и сульфит-ионами пройдет до конца, непрореагировавший иод титруют в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски раствора. Реакция между иодом и сульфит-ионами протекает сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация сульфит-ионов становится незначительной.

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий ионы SO_3^{2-} , разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода, колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5—10 мин в темном месте, пока не завершится реакция. Избыток не вошедшего в реакцию

иода титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем титруемый раствор разбавляют дистиллированной водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и заканчивают титрование в тот момент, когда от одной капли титранта обесцветится синяя окраска раствора.

В ТЭ $n(^{1/2}\text{SO}_3^{2-}) = n(^{1/2}\text{I}_2) - n(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Содержание SO_3^{2-} (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{SO}_3^{2-}} = [C(^{1/2}\text{I}_2) V_{\text{I}_2} / 1000 -$$

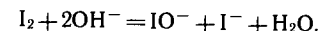
$$- C(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / 1000] M(^{1/2}\text{SO}_3^{2-}) V_{\text{к}} / V_{\text{п}},$$

$$g_{\text{SO}_3^{2-}} = [T_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} / M(^{1/2}\text{I}_2) -$$

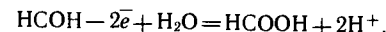
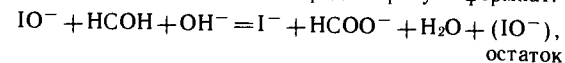
$$- T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / M(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] M(^{1/2}\text{SO}_3^{2-}) V_{\text{к}} / V_{\text{п}}.$$

Работа 4. Определение формальдегида

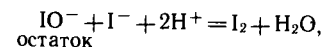
Формальдегид определяют иодометрическим способом обратного титрования. К анализируемой пробе в щелочной среде добавляют избыток стандартного раствора иода, при этом протекает реакция диспропорционирования иода:



Образующийся гипоиодит (IO^-), обладая более высоким окислительным потенциалом, чем I_2 , окисляет формальдегид до муравьиной кислоты, которая в щелочной среде образует формиат:



При подкислении раствора непрореагировавший гипоиодит разрушается и образуется иод:



который титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Выполнение работы. В мерную колбу с анализируемым раствором формальдегида добавляют 5 мл 2 (моль·эquiv)/л раствора KOH , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвотную часть раствора переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют фиксированный заведомо избыточный объем стандартного раствора иода и 20 мл 2 (моль·эquiv)/л раствора KOH . Цвет раствора должен быть бледно-желтым. Бурокоричневая окраска раствора указывает на то, что реакция диспропорционирования иода прошла не полностью. В этом случае надо добавить еще несколько миллилитров 2 (моль·эquiv)/л раствора KOH .

Колбу накрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5—10 мин в темном месте для полного завершения окисления формальдегида гипоиодитом. Затем щелочной раствор нейтрализуют, добавив 2 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 , избегая ее избытка [объем 2 (моль·эquiv)/л раствора H_2SO_4 должен примерно соответствовать объему 2 (моль·эquiv)/л раствора KOH , прибавленному в коническую колбу для титрования]. Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала. В ТЭ $n(^{1/2}\text{HCON}) = n(^{1/2}\text{I}_2) - n(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Содержание HCOH (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{\text{HCOH}} = [C(^{1/2}\text{I}_2)V_{\text{I}_2}/1000 - C(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/1000]M(^{1/2}\text{HCOH})V_{\text{к}}/V_{\text{п}},$$

$$g_{\text{HCOH}} = [T_{\text{I}_2}V_{\text{I}_2}/M(^{1/2}\text{I}_2) - T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/M(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]M(^{1/2}\text{HCOH})V_{\text{к}}/V_{\text{п}}.$$

14.5. ИОДИМЕТРИЯ

Иод широко применяют в качестве окислительно-восстановительного реагента, для которого полуреакция может быть представлена следующим образом:



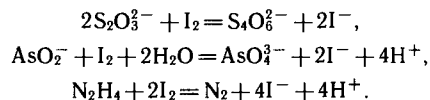
Значение потенциала системы $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ занимает промежуточное положение между значениями потенциалов для типичных сильных окислителей и восстановителей (см. Приложение, табл. 2). Поэтому окислительно-восстановительные реакции с использованием этой полуреакции применяют как для определения восстановителей, так и окислителей.

В иодиметрическом методе титрантом служит раствор иода, являющегося сравнительно слабым окислителем.

14.5.1. Особенности и возможности метода

Источником погрешностей в иодиметрии является недостаточная устойчивость раствора иода, связанная с его летучестью, малой растворимостью и склонностью иодида окисляться кислородом воздуха. В связи с этим иодиметрический метод имеет ограниченное применение.

Сильные восстановители определяют прямым титрованием стандартным раствором иода:



Особенностью метода является то, что $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ не зависит от $[\text{H}^+]$ при значениях $\text{pH} < 10$ (см. рис. 14.3). При $\text{pH} > 10$ протекает реакция:



Образующийся гипоиодит (IO^-) обладает более высоким окислительным потенциалом, чем I_2 , стехиометрия реакций нарушается, и, следовательно, в щелочной среде иодиметрия неприменима. В достаточно кислых средах увеличивается скорость реакции окисления иодида кислородом воздуха.

Поэтому оптимальными средами для иодиметрических определений являются нейтральная и слабोकислая.

В иодиметрии конечная точка титрования фиксируется по появлению или исчезновению окраски иода вблизи точки эквивалентности. Обычно для обнаружения конечной точки титрования раствором иода используют три различных приема.

1. Если иод — единственное окрашенное вещество в системе, появление или исчезновение желто-оранжевой окраски его является довольно чувствительным признаком для установления конечной точки титрования.

2. Чтобы добиться более высокой чувствительности, к раствору добавляют несколько миллилитров не смешивающегося с водой органического растворителя, например тетраоксида углерода или хлороформа. При встряхивании основная масса иода переходит в органический слой и придает ему интенсивную фиолетовую окраску.

3. Широко используемым индикатором в иодиметрии является водная суспензия крахмала, придающая раствору, содержащему следы иода, интенсивную синюю окраску за счет образования иод-крахмального комплекса.

В связи с незначительной окислительной способностью иода (E^0 мало) при определении некоторых веществ иодиметрическим методом следует тщательно соблюдать оптимальные условия, обеспечивающие полиоту протекания

Таблица 14.9. Примеры определения некоторых неорганических и органических соединений иодиметрическим методом

Определяемое соединение (ион)	Реакции, используемые в ходе анализа	Условия анализа
Sb^{III}	$\text{SbO}^+ + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbO}_2^+ + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	Прямое титрование, среда — NaHCO_3 и тартрат в качестве комплексообразующего реагента
As^{III}	$\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	Среда — NaHCO_3
Sn^{IV}	$\text{Sn}^{\text{IV}} + \text{Pb} = \text{Sn}^{\text{II}} + \text{Pb}^{2+}$ $\text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{I}_2 = \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	Предварительное восстановление Sn^{IV} до Sn^{II} металлическим Pb или Ni, среда — 1 моль/л HCl, титруют без доступа воздуха $\text{pH} 4 \div 5$
RSH (тиогликолевая кислота, цистеин, глутатион)	$2\text{RSH} + \text{I}_2 = \text{RSSR} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтилсвинец)	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{I}_2 = \text{PbI}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	Среда — метанол

окислительно-восстановительной реакции между иодом и определяемым веществом (рН, присутствие комплексообразующих реагентов), Несмотря на то что в кислых растворах рН мало влияет на $E_{I_2/I_2^-}^0$ при окислении многих веществ, реагирующих с иодом, образуются ионы H^+ , и поэтому положение равновесия таких окислительно-восстановительных реакций в значительной степени зависит от рН. Регулируя рН, можно значительно снизить $E^{0'}$ системы определяемого вещества и тем самым увеличить $\Delta E^{0'}$, а следовательно, и константу равновесия реакции, используемой при титровании, как, например, при иодиметрическом определении As^{III} (см. разд. 14.1.3). Для этой же цели могут быть использованы реакции комплексообразования (см. разд. 14.1.3).

Иодиметрию применяют в аналитической практике для определения неорганических и органических соединений. Примеры таких определений представлены в табл. 14.9.

14.5.2. Приготовление и стандартизация раствора иода (вторичный стандарт)

Кристаллический иод мало растворим в воде (0,00133 моль/л), но его растворимость существенно повышается в водном растворе иодида калия вследствие образования триодид-иона (I_3^-):

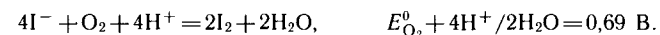


Триодид-ион и молекулярный иод в окислительно-восстановительных реакциях выступают как реагенты практически равной окислительной способности ($E_{I_2/I_2^-}^0 = 0,535$ В, $E_{I_3^-/I_3^-}^0 = 0,536$ В). Растворы I_2 в KI обычно называют для простоты растворами иода. Хотя стандартные растворы иода можно приготовить в качестве первичного стандарта по точной навеске чистого кристаллического иода, обычно готовят раствор иода приблизительно необходимой концентрации $\approx 0,05$ (моль·экв)/л (вторичный стандарт) и стандартизируют его по тиосульфату натрия.

Учитывая, что иод медленно растворяется в растворе иодида калия, навеску иода, взвешенную на технических весах в закрытом бюксе, следует полностью растворить в небольшом объеме концентрированного раствора иодида, а затем разбавить до нужного объема дистиллированной водой. Перед разбавлением весь иод должен перейти в раствор, в противном случае нормальность приготовленного титранта будет непрерывно увеличиваться за счет медленного перехода в раствор нерастворившегося иода.

Растворы иода неустойчивы вследствие летучести иода

и способности растворенного атмосферного кислорода окислять иодид-ион до иода:



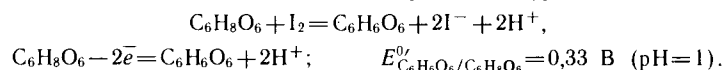
Этот процесс медленный, но он ускоряется при нагревании и воздействии света. Поэтому определения с использованием растворов иода следует проводить на холоду. Ионы металлов с переменной степенью окисления (особенно Cu^{2+}) также оказывают каталитическое действие на окисление иодида. Окисление иодида способствует уменьшению рН; в нейтральных растворах иода окисление незначительно. В связи с этим необходимо хранить стандартный раствор иода в темной бутылке с притертой пробкой.

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой раствор иода и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет соломенно-желтой. Затем добавляют 2—3 мл индикатора (крахмал) и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора. Используя средний объем титранта, затраченного на титрование, рассчитывают титриметрические характеристики раствора иода.

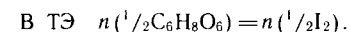
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение аскорбиновой кислоты

Аскорбиновую кислоту определяют иодиметрически прямым титрованием стандартным раствором иода в кислой среде. Реакцию окисления аскорбиновой кислоты можно представить уравнением



Выполнение работы. Навеску (0,1—0,2 г) аскорбиновой кислоты, взвешенную на аналитических весах, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 6 (моль·экв)/л раствора H_2SO_4 , 2—3 мл индикатора крахмала и тщательно перемешивают. Титруют стандартным раствором иода до появления синей окраски раствора. Параллельно проводят определение не менее трех проб.

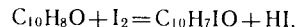


Содержание аскорбиновой кислоты (в %) вычисляют по формулам:

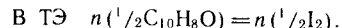
$$g_{C_6H_8O_6} = C(^{1/2}I_2) V_{I_2} M(^{1/2}C_6H_8O_6) 100 / (1000 m_{C_6H_8O_6}), \\ g_{C_6H_8O_6} = T_{I_2} V_{I_2} M(^{1/2}C_6H_8O_6) 100 / [M(^{1/2}I_2) m_{C_6H_8O_6}].$$

Работа 2. Определение β-нафтола

β-Нафтол определяют индикаторно-прямым титрованием стандартным раствором иода в присутствии гидрокарбоната натрия, который создает оптимальную кислотность среды (pH=7÷8), обеспечивающую полноту протекания окислительно-восстановительной реакции



Выполнение работы. Навеску (0,04—0,06 г) β-нафтола, взвешенную на аналитических весах, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 1 мл 5%-го раствора NaOH и 10 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения навески. В полученный раствор добавляют по каплям 2 (моль·эquiv)/л раствор HCl до pH=1÷2, 5—10 капель 1%-го раствора крахмала и оттитровывают примеси, содержащиеся в техническом β-нафтоле, стандартным раствором I₂ до появления синего окрашивания (объем израсходованного стандартного раствора I₂ не учитывают). Затем к титруемому раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды, небольшими порциями 2,5 г NaHCO₃ и при энергичном перемешивании медленно титруют β-нафтол стандартным раствором I₂ до появления синего окрашивания, не исчезающего 1 мин. Параллельно проводят определение не менее трех проб.



Содержание β-нафтола (в %) вычисляют по формулам:

$$G_{C_{10}H_8O} = C(1/2I_2)V_{I_2}M(1/2C_{10}H_8O)100/(1000m_{C_{10}H_8O}),$$

$$G_{C_{10}H_8O} = T_{I_2}V_{I_2}M(1/2C_{10}H_8O)100/\{M(1/2I_2)m_{C_{10}H_8O}\}.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Перечислите основные титриметрические методы окисления — восстановления. С чем связано название каждого метода, какие растворы являются стандартными в перманганатометрии, иодометрии, хроматометрии? Каким требованиям должны удовлетворять первичные стандарты в оксидиметрии? Каким требованиям должны удовлетворять титранты в оксидиметрии?

2. Дайте общую характеристику титрантов-окислителей, применяемых в окислительно-восстановительных методах. Приведите примеры определений с использованием титрантов-окислителей.

3. Каким отличительным признаком характеризуются окислительно-восстановительные реакции?

4. Какой потенциал принято называть стандартным? Приведите примеры. Чем определяется и что характеризуют знак и абсолютное значение стандартного потенциала?

5. Какой потенциал называют реальным? Чем объяснить различие значений стандартных и реальных потенциалов?

6. Какую зависимость выражает уравнение Нернста? Для каких окислительно-восстановительных систем это уравнение применимо?

7. Какие факторы и как влияют на окислительно-восстановительный потенциал? Можно ли учесть это влияние при использовании уравнения Нернста?

8. В каком случае и как окислительно-восстановительный потенциал зависит от pH?

9. В какой момент окислительно-восстановительного титрования потенциал равен E^0 титруемой окислительно-восстановительной системы, E^0 окислительно-восстановительной системы титранта?

10. В каких случаях при проведении окислительно-восстановительных реакций побочные реакции комплексообразования повышают, в каких понижают потенциал?

11. Объясните причины изменения потенциала редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} относительно E^0 в присутствии лигандов: CN^- ; Y^{4-} (ЭДТА); фенантролина (Phen).

12. Какую функцию (окислителя, восстановителя) по отношению к $I_2/2I^-$ будут выполнять окислительно-восстановительные пары: S^0/S^{2-} ; $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{3+}$; Ti^{3+}/Ti^{2+} ; Fe^{3+}/Fe^{2+} ?

13. Для редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^0 = 0,77$ В, а в 3М растворе HCl $E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,688$ В. Чем объясняется различие в значениях этих потенциалов?

14. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $H_3AsO_4 + 2H^+/HAsO_2$ при pH=8 и 1, если $[HAsO_2] = [H_3AsO_4]$.

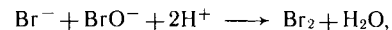
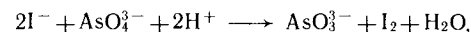
15. При каком соотношении $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} равен стандартному потенциалу?

16. Можно ли действием Cl_2 окислить $SnCl_2$ до $SnCl_4$; действием HNO_3 окислить Mn^{2+} до MnO_4^- ; действием Fe^{2+} восстановить Cl_2 до Cl^- ; действием PbO_2 в кислой среде окислить Cl^- до Cl_2 ?

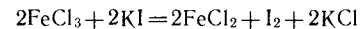
17. Будет ли происходить реакция взаимодействия Cu^{2+} с I^- с образованием малорастворимого CuI в присутствии ЭДТА ($\lg \beta_{CuI}^{Ca} = 18,80$)?

18. Как можно сместить направление окислительно-восстановительной реакции? Приведите примеры и подтвердите их расчетами.

19. Как изменить направление следующих окислительно-восстановительных реакций:

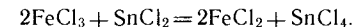
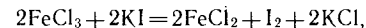
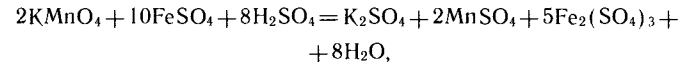


20. В каком направлении будет смещено равновесие



в результате добавления в раствор избытка H_3PO_4 , ЭДТА?

21. Какие из реакций практически необратимы:

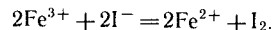


22. Каковы соотношения между разностью потенциалов окислительно-восстановительных систем и константой равновесия окислительно-восстановительной реакции?

23. При каких условиях рассчитанная константа равновесия окислительно-восстановительной реакции будет термодинамической, концентрационной, условной?

24. Рассчитать константу равновесия следующей реакции, про-

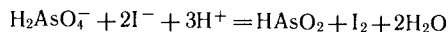
водимой в 1 M растворе HClO_4 :



Количественно ли восстанавливается Fe^{3+} эквивалентным количеством иодида? Если не количественно, укажите, как сместить направление этой реакции вправо.

(в 1 M HClO_4 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,74$ В; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,56$ В).

25. Как изменится константа равновесия окислительно-восстановительной реакции



при изменении pH от 0 до 4?

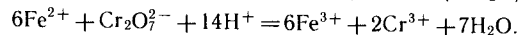
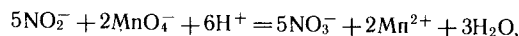
26. Какие окислительно-восстановительные реакции принято считать индуцированными? В чем различие индуцированной цепной и сопряженной реакций, сопряженной и побочной реакций?

27. Какие реакции называют сопряженными? Поясните на примере титрования Fe^{2+} раствором KMnO_4 в среде HCl . Что является актором, индуктором, акцептором?

28. Постройте кривую титрования 50 мл 0,05000 (моль-экв)/л раствора Fe^{2+} 0,1000 (моль-экв)/л раствором Ce^{IV} в присутствии 1,0 M H_2SO_4 .

29. Рассчитайте $[\text{Fe}^{2+}]$ в точке эквивалентности и сделайте вывод о возможности количественного определения Fe^{2+} титрованием его 0,05000 (моль-экв)/л раствора 0,05000 (моль-экв)/л раствором KMnO_4 и 0,05000 (моль-экв)/л раствором I_2 .

30. Напишите уравнение для расчета потенциала в точке эквивалентности для реакций:



31. Какие способы определения КТТ в методах окисления — восстановления Вам известны?

32. Что представляют собой окислительно-восстановительные индикаторы? В каких случаях применение их целесообразно? Какой химический процесс является причиной изменения их окраски? Принцип выбора индикатора.

33. Рассчитайте интервал перехода окраски редокс-индикатора дифенилбензидинсульфоната натрия ($E^0 = 0,84$ В) и ферроина ($E^0 = 1,06$ В).

34. Каковы особенности приготовления стандартного раствора KMnO_4 и условия его хранения?

35. Почему фактор эквивалентности KMnO_4 различен при проведении реакций в кислой, щелочной или нейтральной средах? Рассчитайте его значение в этих средах.

36. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора KMnO_4 ? Какие требования к ним предъявляют?

37. Как определить перманганатометрическим методом вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, например Ca^{2+} ?

38. Как определяют окислители перманганатометрическим методом, например Fe^{3+} , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

39. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов раствора KMnO_4 с $T = 0,005815$ г/мл при использовании его в качестве титранта в кислой и нейтральной средах.

40. В каких условиях проводят определение ионов Fe^{2+} в присутствии хлорид-ионов перманганатометрическим методом?

41. В мерной колбе вместимостью 100 мл приготовлен раствор, содержащий 0,6384 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какой объем 0,09349 (моль-экв)/л раствора KMnO_4 будет израсходован на титрование 10,00 мл раствора оксалата натрия? Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

42. На титрование раствора FeSO_4 израсходовано 17,25 мл раствора KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = 0,01406$ г/мл. Сколько граммов железа содержится в пробе?

43. 15,00 мл раствора FeCl_3 в среде хлороводородной кислоты обработано металлическим цинком. Полученный раствор в присутствии защитной смеси Циммермана — Рейнгардта (сульфат марганца, серная и фосфорная кислоты) оттитрован 22,40 мл 0,05025 (моль-экв)/л раствора KMnO_4 . Определите молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора FeCl_3 .

44. Из мерной колбы вместимостью 100 мл отобрано 10,00 мл раствора, содержащего FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. На его титрование расходуется 12,50 мл 0,05000 (моль-экв)/л раствора KMnO_4 . На титрование такого же объема раствора после обработки его цинком в присутствии H_2SO_4 расходуется 21,22 мл того же раствора KMnO_4 . Сколько граммов FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится в растворе в мерной колбе?

45. Какую навеску пиролюзита, содержащего около 50% MnO_2 , надо взять для анализа, чтобы после ее обработки 30,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $T = 0,004838$ г/мл на титрование полученной смеси расходовалось 10,00 мл 0,05000 моль-экв/л раствора KMnO_4 ?

46. Навеска известняка массой 0,8802 г переведена в раствор и обработана 0,5422 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осадок отфильтрован, промыт. Фильтрат и промывные воды оттитрованы 21,10 мл 0,09514 (моль-экв)/л раствора KMnO_4 . Сколько процентов кальция содержится в известняке?

47. Навеска 2,100 г стали, содержащей хром, переведена в раствор. Хром окислен до Cr^{VI} . К полученному раствору прилито 25,00 мл раствора FeSO_4 . Смесь подкислена серной кислотой и оттитрована 10,00 мл 0,05000 (моль-экв)/л раствора KMnO_4 . На титрование 10,00 мл раствора FeSO_4 расходуется 15,00 мл того же раствора KMnO_4 . Сколько процентов хрома содержится в стали?

48. Какие стандартные растворы используют в иодометрии? Каковы особенности приготовления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

49. Какие вещества применяют в качестве первичных стандартов в методе иодометрии? В каких средах и почему проводят титрование? Как проводят индикацию КТТ?

50. Приведите примеры иодометрического определения восстановителей, окислителей, веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Напишите уравнения соответствующих реакций.

51. Навеска 0,07235 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обработана KI в присутствии серной кислоты. Полученная смесь оттитрована 28,25 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора тиосульфата.

52. Крахмал внесен в раствор, полученный сливанием 32,00 мл 0,02000 (моль-экв)/л раствора I_2 и 28,00 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $T = 0,004520$ г/мл. Окрасится ли раствор в синий цвет?

53. Из навески 2,820 г образца Na_2SO_3 приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл этого раствора прилито 45,00 мл 0,1000 (моль-экв)/л раствора I_2 . Полученная

смесь оттитрована 30,00 мл 0,1000 (моль·экв)/л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько процентов Na_2SO_3 содержится в образце?

54. К 20,00 мл раствора BaCl_2 прилито 10,00 мл 0,06617 (моль·экв)/л раствора K_2CrO_4 . Осадок отфильтрован и промыт. Фильтрат и промывные воды подкислены раствором H_2SO_4 , добавлен избыток KI. Полученный раствор оттитрован 10,15 мл 0,05322 (моль·экв)/л раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Сколько граммов бария содержится в анализируемом образце?

55. Навеска 5,000 г сплава, содержащего свинец, переведена в раствор. Ионы свинца осаждены в виде PbCrO_4 . Осадок обработан HCl и KI. На титрование полученного раствора израсходовано 12,30 мл 0,1042 (моль·экв)/л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите процентное содержание свинца в сплаве.

56. К 25,00 мл пробы раствора формальдегида добавлен раствор щелочи и 30,00 мл 0,1100 (моль·экв)/л раствора I_2 . Через 10 мин полученный раствор подкислен и оттитрован 40,00 мл 0,04500 (моль·экв)/л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов формальдегида содержится в пробе?

57. Сколько процентов монохлорида ртути содержится в образце, если к его навеске 0,2515 г добавлено 17,53 мл 0,09875 (моль·экв)/л раствора I_2 и на титрование избытка последнего израсходовано 9,53 мл 0,1038 (моль·экв)/л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? Рассчитайте константу равновесия протекающей окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

58. В чем сущность хроматометрического метода? В каких случаях использование хроматометрического метода имеет преимущества перед перманганатометрическим методом?

59. В чем сущность броматометрического метода? Какие вещества определяют броматометрическим методом? Дайте краткую характеристику методов цериметрии, титанометрии, ванадатометрии. Каковы их достоинства и недостатки?

60. Навеска 0,1518 г сплава, содержащего железо, растворена в HCl . На титрование полученного раствора израсходовано 15,35 мл 0,1235 (моль·экв)/л раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Сколько процентов железа в сплаве?

61. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в навеске 0,1125 г, на титрование которой израсходовано 20,53 мл 0,09516 (моль·экв)/л раствора KBrO_3 .

62. Сколько процентов фенола содержится в растворе, если на титрование 5,00 мл раствора ($\rho = 1,06$ г/мл) в присутствии KBr израсходовано 15,05 мл 0,1054 (моль·экв)/л раствора KBrO_3 ?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию: Пер. с болг./Под ред. Б. И. Лобова. Л.: Химия, 1978. Кн. 2. 496 с.

Крешков А. П. Основы аналитической химии. 4-е изд. Кн. 2. М.: Химия, 1976. 480 с.

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ 2-е изд.: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Клячко. М.: Химия, 1979. 624 с.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и изменение: Пер. с англ. Кн. 1./Под ред. П. К. Агасяна. М.: Химия, 1978. 816 с.

Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия: Пер. с англ. М.: Химия, 1977. 559 с.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Кн. 2.: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1979. 480 с.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ: Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1978. 557 с.

Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Л.: Химия, 1984. 160 с.

Рогатинская С. Л., Комарова К. А., Медведева Л. Н. Введение в химические методы анализа, окислительно-восстановительные методы: Учебное пособие. М.: МХТИ, 1981. 62 с.

Сборник задач и вопросов по химическим методам анализа: Учебное пособие/И. Я. Гурецкий, Г. Г. Свиршевская, А. Ф. Жуков и др. М.: МХТИ, 1982. 44 с.

Толстоухов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986. 160 с.

ГЛАВА 15

МЕТОДЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В титриметрии неорганических и органических веществ наряду с реакциями кислотно-основного взаимодействия, окисления — восстановления, осаждения и др. большое практическое применение находят и процессы комплексообразования. Однако далеко не все реакции, приводящие к образованию комплексов, устойчивых к сольволитической диссоциации, пригодны для использования в титриметрии. Специфика этих реакций позволяет выделить их в особый раздел аналитической химии, наиболее важный для определения неорганических ионов. Поэтому овладение областями практического применения и уяснение аналитических возможностей титриметрических методов, основанных на использовании реакций комплексообразования, становится возможным лишь после достаточно подробного рассмотрения необходимых теоретических и прикладных вопросов.

15.1. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Химические реакции, используемые в методах титриметрического анализа, в том числе в методах, основанных на комплексообразовании, должны удовлетворять определенным требованиям: 1) реакция должна быть стехиометричной; 2) реакция должна сопровождаться достаточно большим уменьшением энергии Гиббса ΔG и, следовательно, достаточно большой константой равновесия; 3) реакция должна протекать достаточно быстро. Кроме того, необходим удобный способ определения точки эквивалентности.

Ориентируясь на применение реакций комплексообразования для титриметрического определения ионов металлов; в принципе, казалось бы, можно использовать для титрования раствор любого комплексообразующего реагента, как неорганического, так и органического. Рассмотрим соответствие реакций комплексообразования ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами перечисленным выше требованиям.

Датский химик Я. Бьеррума показал, что реакции комплексообразования протекают ступенчато. Поэтому в общем случае в растворе всегда присутствует равновесная смесь нескольких комплексных форм. Это приводит к тому, что конец реакции комплексообразования будет нечетким и для образования комплекса с небольшим числом лигандов потребуется значительный избыток лиганда, как это, например, видно из приведенной на рис. 15.1 диаграммы последовательного образования аммиакатов меди. Для образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ необходимо создать очень большую концентрацию аммиака в растворе, однако в этом случае выход указанного комплекса не будет 100%-м, как того требуют принципы титриметрии. Следовательно, данная реакция не может быть использована в титриметрии, так как она протекает не количественно.

Такая особенность характерна для реакций комплексообразования ионов металлов с подавляющим числом неорганических лигандов. В зависимости от ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов области существования отдельных комплексных форм будут, конечно, несколько изменяться, но общая картина останется неизменной — такие реакции нельзя использовать в титриметрии. Нередко достаточно устойчивые комплексы ионов металлов с неорганическими лигандами образуются слишком медленно, как, например, комплексы хрома(III), кобальта(III), платиновых металлов, что также неприемлемо для титриметрии. Поэтому определенное аналитическое значение для титриметрии имеет практически лишь одна реакция

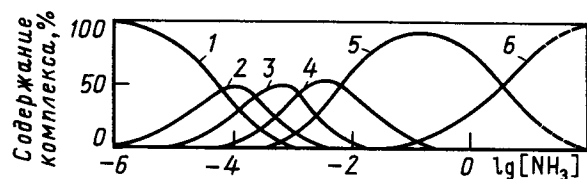
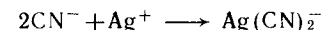
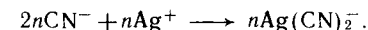


Рис. 15.1. Комплексообразование ионов меди с аммиаком:
1 — Cu^{2+} ; 2 — CuNH_3^+ ; 3 — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$; 4 — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$; 5 — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$; 6 — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^+$

рассматриваемого типа — это комплексообразование Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} с ионами CN^- . Ее широко использовали для определения цианидов (метод Либиха):



и для определения указанных ионов металлов обратным титрованием остатка цианидов растворами солей серебра, например



Высокая устойчивость цианидных комплексов этих металлов связана с особенностями электронного строения их ионов и со способностью цианид-ионов к образованию π -дативной связи.

Другие реакции комплексообразования ионов металлов с неорганическими монодентатными лигандами (например, Zr^{IV} с F^- , Hg^{2+} с Cl^-) практически не применяют.

Эта неблагоприятная ситуация может быть преодолена, если молекула лиганда будет «конструирована» так, чтобы она наилучшим образом «вписывалась» в координационную сферу иона металла, насыщая ее сразу — за один прием. Такими свойствами обладают полидентатные органические реагенты, включающие в состав молекулы не один, а несколько донорных атомов, образующих своеобразный координационный узел. Именно высокая координационная емкость органического лиганда (т. е. его дентатность) обеспечивает, как правило, соответствие реакции комплексообразования его с ионами металлов упомянутым выше требованиям титриметрии. Органический синтез представляет широкие возможности в «конструировании» различных полидентатных реагентов рассмотренного типа, однако в аналитической практике особое место занимают только некоторые из них. В первую очередь это различные аминокислоты, молекулы которых содержат донорные атомы азота — $\ddot{\text{N}}$ — и карбоксильные группы — COOH . Впер-

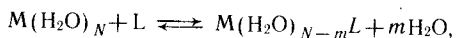
вые эти соединения были предложены для титрования ионов металлов швейцарским химиком Г. Шварценбахом в 1945 г. под общим названием «комплексона».

Комплексонометрическим титрованием (комплексонометрией) называют титриметрический метод количественного анализа, основанный на аналитическом использовании реакций комплексообразования ионов металлов с полидентатными хелатообразующими органическими аналитическими реагентами — комплексонами.

15.2. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

При практическом применении реакций комплексообразования ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее соединениями (комплексонами) большое значение приобретают кинетика и механизм соответствующих процессов, составляющие весьма сложную область химии растворов. Поскольку далеко не все проблемы теории комплексообразования решены, ниже будут рассмотрены лишь наиболее общие качественные теоретические положения. В общем случае четкой и однозначной связи между термодинамической устойчивостью комплексов, характеризующей константами устойчивости, и кинетикой комплексообразования не установлено.

Известно, что в водных растворах ионы металлов находятся в виде акваионов (аквакомплексов) типа $M(H_2O)_N^{n+}$, где N — координационное число иона металла, n — его заряд. Обычно число координированных ионом металла молекул воды равно его координационному числу, причем по своему происхождению связь металл—атом кислорода в молекуле воды является донорно-акцепторной. Учитывая рассмотренное, простейшую реакцию комплексообразования, приближенную к реальной ситуации в растворе, можно представить как процесс обмена молекул воды, находящихся в координационной сфере иона металла, на лиганд, например L , т. е. как процесс лигандного обмена:



где m — дентатность лиганда (заряды ионов для простоты опущены).

Важнейшими особенностями этого процесса являются реакционная способность аквакомплекса иона металла, характеризующая обычно его лабильностью, и сам механизм лигандного обмена. Лабильность или противоположное ей свойство — кинетическая инертность комплекса — в общем случае зависят от природы центрального атома металла, лиганда и условий проведения реакции. Условно принято комплексы, способные к быстрому (при нормальных условиях обычно менее 1 мин) обмену лигандов, называть лабильными, а характеризующиеся малой скоростью этого процесса — инертными. Например, аквакомплексы $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и $Al(H_2O)_6^{3+}$ инертны, в то время как $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $Ca(H_2O)_6^{2+}$ и многие другие лабильны.

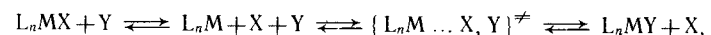
Лабильность комплекса можно связать со структурой электронной оболочки иона металла. Многочисленные примеры реакций комплексообразования переходных металлов с различными лигандами показали, что наличие у иона

металла вакантных d -орбиталей способствует лабильности, а их отсутствие — инертности комплекса. В случае так называемых низкоспиновых комплексов, когда энергия расщепления d -орбиталей относительно велика и в комплексе реализуется спин-спаренная структура, скорость реакций лигандного обмена зависит от энергии стабилизации комплекса полем лиганда. Поэтому рост устойчивости таких комплексов способствует уменьшению их лабильности. Так, октаэдрические комплексы, в которых центральные атомы металла имеют электронную конфигурацию d^0 , d^1 и d^2 , более лабильны, чем комплексы с центральными атомами с конфигурацией d^3 , d^6 , d^8 . Образование высокоспиновых комплексов, отличающихся меньшей энергией стабилизации вследствие заполнения соответствующих орбиталей электронами с неспаренными спинами, как правило, протекает очень быстро, практически мгновенно.

Лабильность какого-либо комплекса в количественном отношении определяется константой скорости процесса лигандного обмена псевдопервого порядка. Она равна вероятности перехода лиганда из координационной сферы металла в объем раствора за единицу времени. В случае реакций комплексообразования аквакомплексов металлов количественной мерой лабильности могут быть константы скорости процесса обмена молекул воды в координационной сфере иона металла с молекулой воды в объеме раствора. Например, для аквакомплексов щелочноземельных металлов она составляет $\approx 10^9$ с⁻¹, для галлия $\approx 10^3$ с⁻¹, для алюминия $\approx 10^0$ с⁻¹, а для типично инертного гексааквахромиона $\approx 10^{-9}$ с⁻¹.

Процессы замещения лигандов в комплексах могут осуществляться двумя способами, в соответствии с которыми механизм реакций обмена относят к диссоциативному или ассоциативному типу.

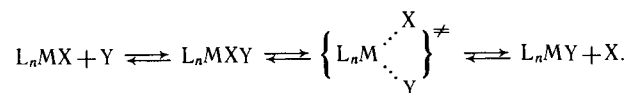
В диссоциативном процессе сначала отсоединяется обмениваемый (уходящий) лиганд от комплекса, образуется промежуточный комплекс (переходное состояние), из последнего образуется комплекс с вступающим лигандом. Диссоциативный механизм лигандного обмена может быть условно отображен следующей схемой:



где X — обмениваемый, Y — вступающий лиганды, \ddagger — символ переходного состояния.

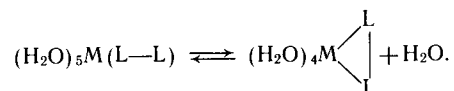
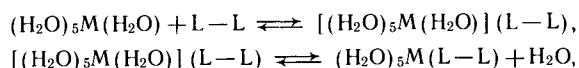
При протекании процесса обмена лигандов по ассоциативному типу сначала образуется промежуточный комплекс с вступающим лигандом, отличающийся более высоким координационным числом центрального атома комплекса.

Далее от этого неустойчивого промежуточного комплекса отсоединяется обмениваемый лиганд. Процесс можно изобразить следующей условной схемой:



Образование промежуточного комплекса обычно протекает наиболее медленно и является, таким образом, скоростьюопределяющей стадией всего процесса. При выполнении реакций комплексообразования в растворах возможно и сосуществование обоих механизмов, однако обычно один из них преобладает. Например, если в рассмотренных схемах процессов комплексообразования реагирующие частицы являются ионами, то возможным переходным состоянием будет ионная пара типа $\{L_nMX^+, Y^-\}$, и, следовательно, возможно протекание процессов по обоим механизмам одновременно.

Результаты исследования комплексообразования ионов металлов с бидентатными лигандами, например в системах Ni^{2+} (Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) — 1,10-фенантролин (или 2,2'-дипиридил), подтвердили ассоциативный механизм процесса, передаваемый следующей схемой (заряды опущены):



Первой стадией этого процесса является образование так называемого внешнесферного комплекса (структура с квадратными скобками на схеме), при образовании которого лиганд присоединяется по внешней сфере координационно-насыщенного акваиона металла. Следующий этап, состоящий в замещении внутрисферной молекулы воды на монодентатно присоединяющийся лиганд, является наиболее медленным и представляет собой скоростьопределяющую стадию. Далее следует присоединение вступающего бидентатного лиганда вторым донорным атомом с образованием хелата.

При взаимодействии гексааквакомплексов ионов металлов с другими полидентатными лигандами, к которым относится и ЭДТА и аналоги, также наиболее вероятен ассоциативный механизм процесса, когда скоростьюопределяющей стадией является обмен молекул воды в акваионе металла. Реализация диссоциативного процесса будет воз-

можна лишь тогда, когда центральный атом металла недоступен для присоединяющегося лиганда вследствие стерических препятствий или ввиду проявления сил электростатического отталкивания, т. е. для крупных лигандов или малых ионов металла. При этом и здесь заполнение d -орбиталей существенно влияет на реакционную способность аквакомплексов металлов: большая стабилизация основного состояния полем лиганда приводит к их меньшей лабильности.

Совокупность рассмотренных представлений учитывают при разработке конкретных методик комплексонометрического определения металлов. В реальных системах механизм процессов комплексообразования может существенно усложняться за счет присутствия в растворах полиядерных форм металлов, гидролиза ионов металла, протонирования лигандов, образования полимерных и смешанных форм, а также различных внешнесферных комплексов. Слабую изученность совокупности этих сложных процессов на практике преодолевают тщательным подбором условий осуществления реакций при отработке соответствующих методик.

Рассмотренные процессы существенны не только для объяснения реакции комплексообразования акваионов металлов с ЭДТА в процессе титрования, но также и при исследовании процессов изменения окраски титруемого раствора в точке эквивалентности. В последнем случае определенное значение приобретает кинетика происходящего в окрестности точки эквивалентности процесса разрушения комплекса ионов титруемого металла с индикатором вследствие образования их более прочного комплекса с ЭДТА.

15.3. КОМПЛЕКСОНЫ КЛАССА АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Комплексонами называют полидентатные хелатообразующие органические аналитические реагенты, отличающиеся наличием в их молекулах основных и кислотных групп и способные к образованию прочных растворимых в воде комплексов (хелатов) с ионами различных металлов. Основной группой обычно является третичная аминогруппа, в которой атом азота имеет неподеленную электронную пару; кислотной группой могут быть ацетатная $-CH_2COOH$, карбоксильная $-COOH$, реже фосфорная $-PO_3H_2$, арсоновая $-AsO_3H_2$ или сульфогруппа $-SO_3H$.

Синтезировано большое число различных комплексонов, однако наибольшее значение для аналитической химии

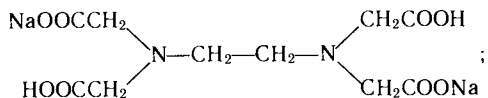
вообще и титриметрического анализа в частности имеют аминокислоты с иминодиацетатными группировками $—N(CH_2COOH)_2$.

В аналитической химии наиболее часто приходится иметь дело со следующими комплексами рассматриваемого класса:

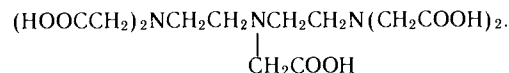
комплексон I, нитрилтриуксусная кислота (НТУ) N_3Y , $N(CH_2COOH)_3$;

комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) H_4Y , $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$;

комплексон III, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), Na_2H_2Y ,



комплексон IV, *транс*-1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота (ДЦТА), образующая более прочные, чем ЭДТА, комплексы с ионами большинства металлов: $(CH_2COOH)_2NC_6H_{10}N(CH_2COOH)_2$ диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДЭТПА)



НТУ, ДЦТА и ДЭТПА используют для решения специфических задач. Из этих комплексонных соединений наиболее прочные комплексы с ионами металлов обычно образует ДЦТА.

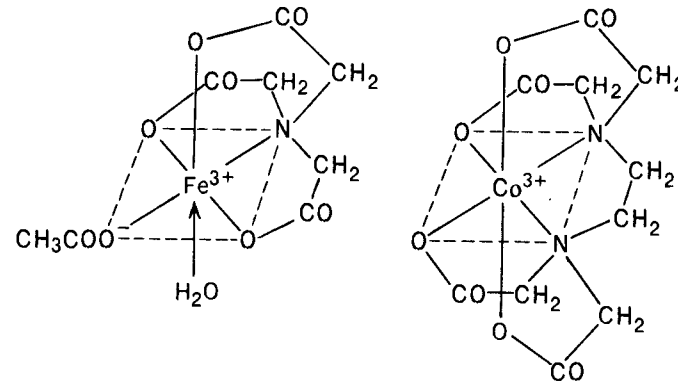
В практике неорганического анализа ведущая роль принадлежит ЭДТА, применяемой более чем в 95% всех случаев комплексонометрического титрования. Комплексоны с другими кислотными группами в титриметрии практически не используют. Область их применения — реакции маскирования, разделение смесей близких по свойствам элементов, например редкоземельных. Естественно, что основные теоретические положения равновесия комплексообразования ионов металлов с комплексонами однозначны. Поэтому, ориентируясь на аналитическую практику, все теоретические моменты и основные практические аспекты могут быть рассмотрены на примере имеющего большое практическое значение ЭДТА. ЭДТА производят во многих странах мира, выпуская его под различными названиями: хелатон, хелплекс III, титриплекс, версен, секвестрен и т. д.

ЭДТА — белое мелкокристаллическое вещество, растворимое в воде, растворах щелочей и сильных кислот. Химико-аналитические свойства ЭДТА идентичны свойствам ее кислотной формы ЭДТУ, от которой ЭДТА отличается луч-

шая растворимость в воде, составляющая при 22 °С для ЭДТА 10,8 г на 100 мл воды, для ЭДТУ только 0,2 г на 100 мл воды. Большая растворимость ЭДТА в воде удобнее для практики.

В химической литературе чрезвычайно распространено сокращение ЭДТА, применяемое также и к самой этилендиаминтетрауксусной кислоте, так как ЭДТА практически является просто удобным для работы препаратом ЭДТУ. Эта традиция будет выдержана и в данном учебнике, причем там, где необходимо подчеркнуть кислотные свойства ЭДТА, будет использоваться термин «кислотная форма ЭДТА».

Отличительной особенностью комплексонных соединений является способность к образованию циклических комплексных соединений — хелатов — с ионами различных металлов. Молекула комплексона представляет собой органический аналитический реагент (ОргАР) с иминодиацетатной $—N(CH_2COOH)_2$ функционально-аналитической группировкой (ФАГ), реагирующей с ионами многих элементов, поэтому комплексоны образуют хелаты с ионами большого числа элементов. При образовании хелатов аминокислотных кислот ион металла координируется за счет неподеленных электронных пар донорных атомов азота и за счет кислотных ацетатных групп. Это взаимодействие протекает таким образом, что молекула комплексона присоединяется к иону металла посредством нескольких связей так, чтобы наилучшим образом удовлетворить координационные и геометрические требования иона металла. При этом молекула комплексона стремится «насытить» координационную сферу иона металла, что видно на примере хелатов НТУ с ионами Fe^{3+} и ЭДТА с ионами Co^{3+} :



Из приведенных примеров видно, что НТУ способна предоставить иону Fe^{3+} четыре связи и поэтому является здесь

тетраденатным лигандом. ЭДТА, способная предоставить иону Co^{3+} шесть связей, выступает в роли гексаденного лиганда.

Структура комплексонатов, как, например, рассмотренного комплексоната Co^{3+} , свойственна этим соединениям в кристаллическом состоянии. В водных растворах, строго говоря, ионы металлов образуют смешанно-лигандные комплексы, когда их внутренняя координационная сфера насыщена не только за счет донорных атомов комплексонов, но и за счет координированных молекул воды и, возможно, анионов, присутствующих в растворе, что условно и передается формула комплекса Fe^{3+} с НТУ.

Хелаты ионов металлов *s*- и *p*-элементов бесцветны. Ионы переходных металлов с не полностью заполненным *d*-уровнем, как известно, обладают хромофорными свойствами и поэтому образуют окрашенные соединения с ЭДТА (табл. 15.1).

Возникновение окраски связывают с осуществлением $d \rightarrow d^*$ -переходов вследствие расщепления термов основного электронного состояния ионов этих металлов в поле лиганда. Так как эти переходы, строго говоря, являются запрещенными, вероятность их мала и, следовательно, интенсивность окраски невелика.

Собственную окраску комплексонатов *d*-элементов с незаполненной *d*-оболочкой в титриметрическом анализе не используют, однако при выполнении индикаторного титрования ионов этих элементов происходит наложение окраски комплексоната на окраску комплекса ионов титруемого металла с индикатором и свободного индикатора. При выполнении титрования на это обстоятельство следует обращать внимание.

Аналитические реакции комплексонов осуществляются в водных растворах, поэтому при оценке их химико-аналитических свойств нужно учитывать такие важнейшие факторы, как состояние ионов металлов и комплексонов в

Таблица 15.1. Окраска комплексонатов ионов переходных металлов

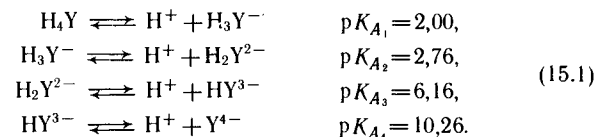
Комплексо-нат	Число элек- тронов на <i>d</i> -уровне иона металла	Окраска	Комплексо-нат	Число элек- тронов на <i>d</i> -уровне иона металла	Окраска
CrY^-	3	Красная	CuY^{2-}	9	Синяя
FeY^-	4	Желтая	ZnY^{2-}	10	Бесцвет- ны
CoY^{2-}	7	Розовая	CdY^{2-}		
NiY^{2-}	8	Голубая	HgY^{2-}		

растворах. Для этого необходимо рассмотреть свойства ЭДТА.

15.3.1. Протолитические свойства ЭДТА

Две иминодиацетатные группировки, входящие в состав молекулы ЭДТА, придают ей свойства слабого электролита. По этой причине ионное состояние ЭДТА в растворе и, следовательно, его способность к комплексообразованию с ионами металлов при прочих равных условиях зависят от pH раствора.

ЭДТА — четырехосновная кислота. В ее водном растворе имеются следующие протолитические равновесия:



Из приведенных значений pK_A следует, что ионные равновесия в растворе ЭДТА и области существования различных ионных форм действительно сильно зависят от pH раствора, как это видно из диаграммы, приведенной на рис. 15.2. На это обстоятельство всегда следует обращать внимание при работе с ЭДТА. Кроме того, практически при любых значениях pH в растворе имеется смесь различных ионных форм ЭДТА, однако с преобладанием одной из них. Например, при $\text{pH} = 4-5$ в растворе преобладает двухзарядный анион H_2Y^{2-} , при $\text{pH} = 8-9$ — трехзарядный HY^{3-} , в четырехзарядный анион ЭДТА Y^{4-} в ощутимых количествах имеется только в сильнощелочном растворе при $\text{pH} > 11$ (см. рис. 15.2).

Одновременно присутствие в молекуле кислотной формы ЭДТА групп с основной и кислотной функциями обуславливает некоторые особенности поведения ЭДТА в растворе. Так, электронейтральные молекулы кислотной формы ЭДТА имеют в растворе биполярную бетаиновую структуру, одно-

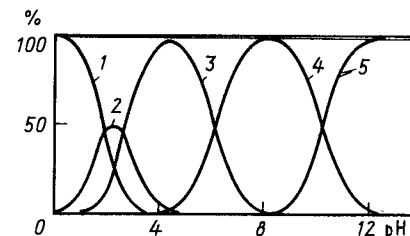
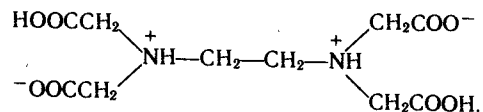


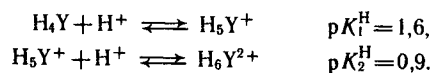
Рис. 15.2. Ионные равновесия в растворе ЭДТА: 1 — H_4Y ; 2 — H_3Y^- ; 3 — H_2Y^{2-} ; 4 — HY^{3-} ; 5 — Y^{4-}

временно содержащую положительно заряженные группы четвертичного аммониевого основания и отрицательно заряженные карбоксильные группы:

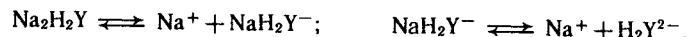


Поэтому, строго говоря, значения pK_{A1} и pK_{A2} соответствуют отщеплению протонов от карбоксильных групп, а pK_{A3} и pK_{A4} — процессам поочередного отщепления протонов от протонированных третичных аминогрупп.

Протоноакцепторные свойства этих же аминогрупп делают возможным образование в сильнокислых средах* катионных кислот H_5Y^+ и H_6Y^{2+} :



Для двуназатривой соли ЭДТА $pK_1 = pK_2 = 2,00$ соответствует равновесиям ее ионизации в растворе:



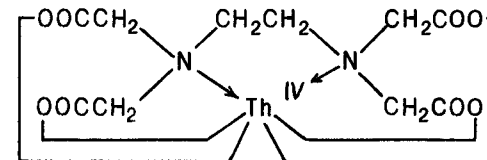
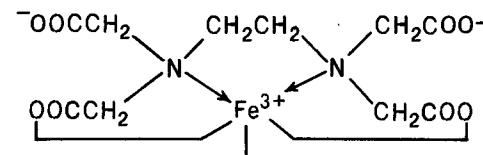
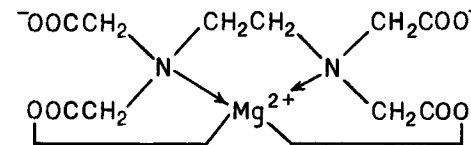
15.3.2. Хелатообразование ЭДТА с ионами металлов

Как известно, хелатами называют циклические комплексные соединения ионов металлов с лигандами, способными присоединиться к этому иону более чем двумя связями. Так как при хелатообразовании лиганд должен предоставить иону металла определенное число связей, этот лиганд должен обладать определенной координационной емкостью. Координационную емкость лиганда называют дентатностью. Следовательно, хелаты образуют полидентатные лиганды.

Выше отмечалось, что молекула ЭДТА, содержащая две амино- и четыре карбоксильные группы, способна образовывать с ионом металла комплексообразователя максимум шесть связей. Поэтому ЭДТА — гексадентатный лиганд. Координационное число большинства ионов металлов равно шести, поэтому становится понятным тот факт, что ЭДТА практически полностью удовлетворяет координационным требованиям этих ионов. Обычно образующиеся хелаты имеют пространственную октаэдрическую структуру, как это показано на примере соединения Co^{3+} .

* Например, при концентрации хлороводородной кислоты больше 2 моль/л.

Хелаты ЭДТА с ионами металлов часто называют комплексонами. Пространственная структура образующихся комплексонатов не всегда строго доказана, и ее не всегда удобно изображать на рисунке. Поэтому на практике для простоты используют условные плоскостные графические формулы комплексонатов, имеющие, например, в случае магния, железа(III) и тория следующий вид:



где стрелкой обозначены координационные связи, сплошной линией — валентные.

Электронные пары, осуществляющие координационную и валентные связи, различаются по своему происхождению. Так, электронная пара, ответственная за координационную связь, является парой p -электронов атома азота. Электронные же пары валентных связей образуются за счет спаривания неспаренных электронов атомов кислорода карбоксильных групп и электронов, находящихся на соответствующих орбиталях атома металла.

Очень важной особенностью образующихся комплексонатов является их состав. Из изложенного выше следует, что вне зависимости от типа металла-комплексообразователя дентатность ЭДТА всегда обеспечивает образование комплекса состава 1:1. Этот факт имеет исключительно важное значение для комплексометрического титрования. Так, по этой причине 1 моль ЭДТА всегда взаимодействует с 1 молем ионов металла-комплексообразователя. Вследствие это-

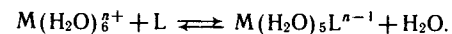
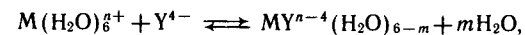
го молярная масса эквивалента полидентатного ЭДТА в реакциях хелатообразования должна быть численно равна мольной массе ЭДТА, реагирующей с 1 моль эквивалента ионов металла. Другими словами, в рассматриваемых реакциях комплексообразования под эквивалентном ЭДТА следует понимать его такую условную частицу, которая в этих процессах химически эквивалентна одному иону металла. В соответствии с этим молярная масса эквивалента ЭДТА (Y) составляет $M [f_{\text{эв}}(Y)Y] = M(1/\phi_Y)$, молярная масса эквивалента иона металла $M [f_{\text{эв}}(M)M] = M(1/\phi_M)$; значения факторов эквивалентности — $f_{\text{эв}}(Y) = 1/\phi_Y = 1/1$ и $f_{\text{эв}}(M) = 1/\phi_M = 1/1$.

Далее будет показано, что при взаимодействии ЭДТА с ионами металлов возможно образование комплексонов и других составов, поэтому соответствующие аналитические определения всегда проводят при специально подобранных условиях, когда комплексоны иных, кроме 1:1 составов, не образуются.

Из приведенных выше графических формул комплексонов видно, что в каждом из них на один атом металла приходится несколько хелатных циклов. Хелаты металла имеют большую термодинамическую устойчивость по сравнению с комплексами этих же ионов металлов с монодентатными лигандами с такими же донорными атомами. Количественно этот факт характеризуют разностью между значениями логарифмов констант устойчивости $\lg \beta$ хелата металла M с полидентатным лигандом Y ($\lg \beta_{MY}$) и комплекса иона металла M с монодентатным лигандом ($\lg \beta_{ML_m}$) и называют хелатным эффектом. Хелатный эффект $\equiv \lg \beta_{MY} - \lg \beta_{ML_m}$. Хелатный эффект проявляется также и при сравнении устойчивости хелатов металлов и с полидентатными лигандами. В этом случае лиганд с большей дентатностью образует более устойчивый комплекс, естественно, если сравнивают лиганды с однотипными донорами.

Хелатный эффект приводит к повышению устойчивости комплексов ионов металлов, образующих как стабильные, так и малопрочные комплексы. Например, ионы щелочноземельных металлов образуют с монодентатными аммиаком и ацетат-ионами чрезвычайно неустойчивые комплексы. Однако если эти лиганды «объединить» в единую молекулу хелатообразующего реагента (например, ЭДТА), то образуются устойчивые комплексоны. Причем хелаты этих металлов стабилизируются почти в той же степени, что и комплексы других металлов (меди, никеля, цинка и др.). Следовательно, объяснение природы хелатного эффекта нужно искать в наиболее общих закономерностях реакций комплексообразования.

Современная теория объясняет хелатный эффект прежде всего возрастанием энтропии системы ион металла — полидентатный лиганд при комплексообразовании. Строго говоря, в реакцию комплексообразования ионы металлов вступают в гидратированном состоянии. Реакция комплексообразования в сущности является процессом вытеснения координированных молекул воды лигандом. Однако для полидентатного Y^{4-} и монодентатного L^- лигандов этот процесс протекает по-разному:



В первом случае число частиц в системе будет больше, чем во втором, так как всегда $m \geq 1$.

Это приведет к большему изменению энтропии в реакции с полидентатным лигандом и за счет увеличения энтропийного вклада в энергию Гиббса реакции

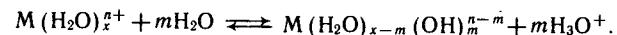
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

к возрастанию устойчивости хелата. Если ион металла образует особенно прочную координационную связь *, то наряду с энтропийным фактором в хелатный эффект вносит вклад и энтальпийный фактор.

15.3.3. Равновесия реакций комплексообразования

Важнейшими факторами, определяющими условия осуществления реакций комплексообразования ЭДТА с ионами металлов, являются ионное состояние ЭДТА, рассмотренное в разд. 15.3.1, и состояние ионов металлов в растворе.

В зависимости от природы ионов металла влияние pH на их ионное состояние различно. В случае металлов, ионы которых являются поляризаторами средней и особенно большой силы, гидратированные ионы их, как известно, проявляют свойства брэнстедовских кислот и вследствие этого подвергаются в водном растворе гидролизу:



Равновесие этого процесса сильно зависит от pH раствора, что на примере ионов цинка иллюстрирует рис. 15.3. Из него видно, что при различных значениях pH в растворе находится смесь различных ионных форм металла. В реакцию с ЭДТА вступают, как правило, негидролизованые ионы металлов, поэтому pH раствора, в котором проходит реакция

* Например, ионы переходных металлов.

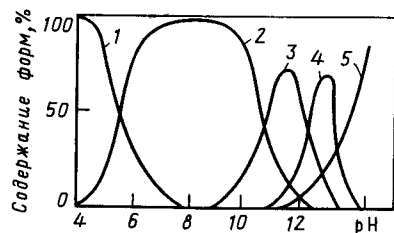
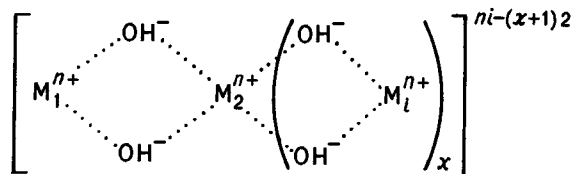


Рис. 15.3. Влияние pH на состояние ионов цинка в растворе:

1 — $Zn(H_2O)_6^{2+}$; 2 — $[Zn(H_2O)_5OH]^+$; 3 — $Zn(OH)_2$; 4 — $Zn(OH)_3^-$; 5 — $Zn(OH)_4^{2-}$

комплексообразования, должен быть таким, чтобы ион металла находился в негидролизованном состоянии. При гидролизе ситуация нередко ухудшается также еще и вследствие того, что из гидролизованных ионов металлов могут образовываться чрезвычайно малоактивные, или, как принято их называть, кинетически инертные полиядерные гидроксокомплексы * типа



где i — число ионов металлов, или «ядер».

Поэтому pH раствора всегда необходимо строго контролировать.

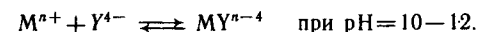
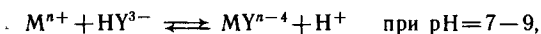
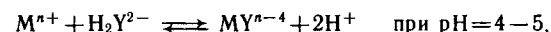
Как известно, склонность ионов элементов к гидролизу усиливается при переходе от практически негидролизующихся ионов щелочных и щелочноземельных металлов к ионам металлов I и II, побочных VII, VIII, III, IV, V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Отметим, что ионное состояние щелочных и щелочноземельных металлов, следовательно, не зависит от pH раствора.

Существует простое правило, позволяющее выбрать ориентировочное значение pH раствора, необходимое для осуществления реакции комплексообразования ионов металлов с комплексонами. Основано оно на положениях так называемой гипотезы аналогий о сходстве реакций гидролиза ионов металлов и их реакции с органическими реагентами.

Чем легче ион металла гидролизуется, тем в более кислой среде протекает реакция его хелатообразования с ЭДТА. Например, ион F^{3+} , гидролизующийся уже при $pH=2$, начинает взаимодействовать с ЭДТА в сильноокислой среде. Ион

Ni^{2+} гидролизуется слабее и комплексуется ЭДТА уже в нейтральном растворе, а практически негидролизующийся ион Ca^{2+} взаимодействует с ЭДТА в щелочной среде. Так как иминодиацетатная ФАГ ЭДТА обуславливает взаимодействие ее с ионами большого числа элементов, рассмотренные закономерности используют для управления избирательностью аналитических реакций ЭДТА (см. разд. 15.6).

Наибольшее значение для комплексонометрического титрования имеют реакции ЭДТА с ионами металлов в слабокислой и щелочной средах. Учитывая ионное состояние ЭДТА в этих средах (см. рис. 15.2), равновесие реакций комплексообразования можно представить следующими уравнениями *:



Из приведенных данных видно, что в соответствии с рассмотренными выше причинами (см. разд. 15.3.2), независимо от pH раствора и заряда иона металла, образуются комплексоны состава 1:1, когда 1 моль ЭДТА взаимодействует с 1 моль ионов металла.

В общем случае при неправильно выбранных условиях титриметрического определения в зависимости от условий ЭДТА может образовать не только нормальные комплексоны MY^{n-4} , но и протонированные комплексы $MH_{4-n}Y$, гидроксокомплексы $MY(OH)^{n-5}$ или даже смешанные комплексы MYX (X — посторонний лиганд) и двухъядерные комплексы M_2Y^{2n-4} . Напомним, что эти побочные процессы крайне нежелательны, а иногда и просто недопустимы.

Однако даже и в тех случаях, когда стехиометрия реакции изменяется при изменении pH, как, например, при взаимодействии ЭДТА с Fe^{III} , когда при $pH=1,5-4$ образуется нормальный комплексонат FeY^- ($\lg \beta=25,1$) при $pH=5-6$ — гидроксокомплексонат $Fe(OH)Y^{2-}$ ($\lg \beta=7,5$), при $pH=6-9$ — аналогичный комплекс с двумя ионами гидроксидов $Fe(OH)_2Y^3$ ($\lg \beta=9,4$), титрование возможно. Образование двух последних комплексов нежелательно, так как они существенно отличаются от нормального комплексоната по устойчивости. Это препятствует удовлетворительному протеканию аналитической реакции комплексообразования.

С целью сравнения устойчивости хелатов различных

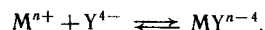
* Образование полиядерных гидроксокомплексов характерно для Al^{3+} , Zr^{IV} , Ni^{IV} , Ve^{2+} и других элементов.

* Без учета гидролиза и других возможных побочных реакций.

Таблица 15.2. Константы устойчивости некоторых комплексонов (20 °С; ионная сила раствора I=0,1)

Комплексонон	lg β _{MY}	Комплексонон	lg β _{MY}
Na ₂ H ₂ Y	1,70	CdY ²⁻	16,46
BaY ²⁻	7,76	ZnY ²⁻	16,50
SrY ²⁻	8,63	PbY ²⁻	18,04
MgY ²⁻	8,69	NiY ²⁻	18,62
CaY ²⁻	10,70	CuY ²⁻	18,80
MnY ²⁻	14,04	HgY ²⁻	21,80
FeY ²⁻	14,33	BiY ⁻	22,80
LaY ⁻	15,50	ThY	23,20
AlY ⁻	16,10	FeY ⁻	25,16
CoY ²⁻	16,31	ZrY	29,50

металлов рассматривают равновесия гипотетической реакции комплексообразования ионов этих металлов с полностью депротонированным четырехзарядным анноном ЭДТА Y⁴⁻:



Чем больше константа равновесия этой реакции

$$\beta_{MY} = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}] [Y^{4-}]), \quad (15.2)$$

тем устойчивее образующийся хелат.

Значения lg β комплексонов некоторых металлов приведены в табл. 15.2. Из приведенных данных видно, что устойчивые комплексоны образуют ионы всех металлов, исключая щелочные. Отсюда следуют важные для аналитической химии выводы.

1. Комплексонометрическое титрование в принципе может быть применено для определения различных металлов.

2. ЭДТА не является избирательным реагентом, поэтому при анализе смесей ионов металлов следует уделять внимание проблемам обеспечения избирательности определений.

В процессе титрования в точке эквивалентности должно наблюдаться резкое скачкообразное уменьшение концентрации ионов титруемого металла, что можно использовать для установления момента эквивалентности различными методами. Равновесие реакций комплексообразования зависит от pH раствора, поэтому для обеспечения полноты протекания аналитической реакции необходимо поддерживать постоянное и определенное значение pH раствора.

15.3.4. Условные константы устойчивости

В виде депротонированных четырехзарядных аннонов Y⁴⁻ ЭДТА присутствует только в сильнощелочных растворах с pH > 10—12 (см. рис. 15.2). Следовательно, в растворах с меньшим значением pH в виде Y⁴⁻ будет находиться только часть всего имеющегося в растворе ЭДТА. Обозначим общую концентрацию всех форм ЭДТА (свободных, не связанных в комплексоны!), находящихся в растворе, (Y⁴⁻)^{*}.

Тогда сформулированное только что условие материального баланса можно записать следующим образом:

$$[Y^{4-}]^* = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]. \quad (15.3)$$

Отсюда следует, что эффективная концентрация аннонов Y⁴⁻ будет меньше общей концентрации всех форм ЭДТА (Y⁴⁻)^{*}. Количественно это учитывают с помощью коэффициента побочной реакции ЭДТА α_{Y, H}:

$$\alpha_{Y, H} = [Y^{4-}]^* / [Y^{4-}]. \quad (15.4)$$

Коэффициент α_{Y, H} можно найти расчетным путем. Равновесную концентрацию каждой формы ЭДТА в уравнении (15.3) можно найти из уравнений (15.1). Используя их, получим следующие выражения:

$$[HY^{3-}] = K_{A4}^{-1} [H^+] [Y^{4-}],$$

$$[H_2Y^{2-}] = K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} [H^+]^2 [Y^{4-}],$$

$$[H_3Y^{-}] = K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} K_{A2}^{-1} [H^+]^3 [Y^{4-}],$$

$$[H_4Y] = K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} K_{A2}^{-1} K_{A1}^{-1} [H^+]^4 [Y^{4-}].$$

Подставив найденные таким способом равновесные концентрации различных форм ЭДТА в уравнение (15.2), получим следующее выражение:

$$[Y^{4-}]^* = [Y^{4-}] (1 + K_{A4}^{-1} [H^+] + K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} [H^+]^2 + K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} K_{A2}^{-1} [H^+]^3 + K_{A4}^{-1} K_{A3}^{-1} K_{A2}^{-1} K_{A1}^{-1} [H^+]^4),$$

в котором член в круглых скобках и есть коэффициент побочной реакции α_{Y, H}. С помощью полученной формулы можно легко рассчитать значение α_{Y, H} при любом pH, так как значение констант диссоциации ЭДТА известны.

Ниже приведены значения lg α_{Y, H} для ЭДТА, рассчитанные по уравнению (15.5) для различных значений pH:

pH	1	2	3	4	5	6	7
lg α _{Y, H}	18,0	13,5	10,6	8,4	6,5	4,7	3,3
pH	8	9	10	11	12	13	14
lg α _{Y, H}	2,3	1,3	0,45	0,07	0,01	0,00	0,00

Из этих данных видно, что в щелочных растворах побочная реакция протонирования протекает слабо или даже

вообще не протекает (при $pH \approx 12$), в то время как в слабых и особенно в сильнокислых растворах протонирование ЭДТА протекает очень сильно, что не может не сказаться на равновесии комплексообразования ЭДТА с ионами металлов. В качестве примера рассчитаем одну точку для диаграммы на рис. 15.2.

Пример 1. Рассчитать равновесную концентрацию четырехзарядных анионов ЭДТА $[Y^{4-}]$ в растворе с $pH=7$, если концентрация ЭДТА 0,1 М.

Из уравнения (15.4) получим

$$[Y^{4-}]^* = \alpha_{Y, H} [Y^{4-}].$$

Следовательно,

$$\lg [Y^{4-}]^* = \lg \alpha_{Y, H} + \lg [Y^{4-}],$$

откуда

$$\lg [Y^{4-}] = \lg [Y^{4-}]^* - \lg \alpha_{Y, H}.$$

Воспользовавшись условием задачи и приведенными значениями pH , получим

$$\lg [Y^{4-}] = -1 - 3,3 = -4,3 = 5,7, \text{ т. е. } [Y^{4-}] \approx 0,00005 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Используя коэффициент $\alpha_{Y, H}$, можно количественно охарактеризовать равновесие комплексообразования при данном значении pH раствора. Константу равновесия, характеризующую этот процесс, называют условной, так как в выражение, определяющее ее, входит общая концентрация всех форм свободного, не связанного в комплексонат, ЭДТА $[Y^{4-}]^*$:

$$\beta_{MY}^{усл} = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}] [Y^{4-}]^*).$$

Подставив значение $[Y^{4-}]^*$ из уравнения (15.4) в уравнение (15.2), получим:

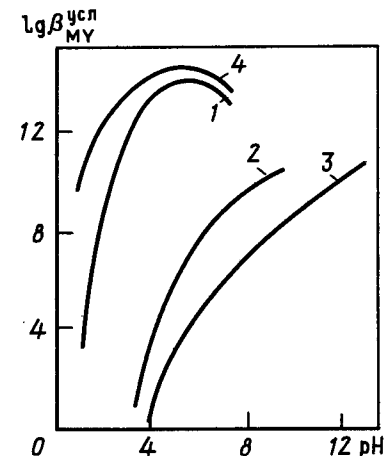
$$\beta_{MY}^{усл} = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}] \alpha_{Y, H} [Y^{4-}]) = \beta_{MY} / \alpha_{Y, H}, \quad (15.5)$$

или $\lg \beta_{MY}^{усл} = \lg \beta_{MY} - \lg \alpha_{Y, H}$.

Условные константы устойчивости комплексонатов $\beta_{MY}^{усл}$ хорошо описывают реальные системы в отличие от констант β_{MY} (см. табл. 15.2), рассчитанных в предположении, что ЭДТА находится в растворе только в форме аниона Y^{4-} . Условия, близкие к этим, реализуются только в сильнощелочных растворах.

Равновесие комплексообразования и, следовательно, коэффициент $\alpha_{Y, H}$ и условная константа устойчивости зависят от pH раствора. В качестве примера на рис. 15.4 показана зависимость $\lg \beta_{MY}^{усл}$ некоторых комплексонатов от pH раствора. Из рис. 15.4 видно, что действительно с увеличением pH раствора $\lg \beta_{MY}^{усл}$ возрастает, так как при этом уменьшается коэффициент побочной реакции протонирования ЭДТА

Рис. 15.4. Зависимость условных констант устойчивости комплексонатов меди (1), кальция (2), магния (3), железа (4) от pH раствора



$\lg \alpha_{Y, H}$. Однако при внимательном сопоставлении рис. 15.4 и данных табл. 15.2 можно заметить, что наибольшие значения $\lg \beta_{MY}^{усл}$ для каждого из металлов, судя по кривым на рис. 15.4, не достигают табличных значений $\lg \beta_{MY}$. Объясняется это довольно просто, если вспомнить, что ионы металлов в водных растворах, в общем, подвергаются гидролизу, и здесь сказывается негативное влияние побочной реакции гидролиза ионов металла.

Таким образом, рассматривая воздействие побочных процессов на равновесие реакции аналитического комплексообразования, необходимо учитывать побочные реакции и ЭДТА, и ионов металлов. Именно учет этих факторов и составляют содержание работы по выбору условий комплексонометрического титрования.

15.3.5. Выбор условий титрования

Рассчитывая значения условных констант устойчивости, можно выбрать то значение pH раствора, при котором нужно проводить комплексонометрическое титрование.

Известно, что титрование может быть осуществлено в том случае, если константа равновесия аналитической реакции больше $10^6 - 10^7$, т. е. $\lg K \geq 6 - 7$ (см. также гл. 12). Оценим с этой точки зрения, например, возможность титрования ионов кальция при $pH=5$ и 10.

Из табл. 15.2 находим логарифм константы устойчивости комплексоната кальция $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,70$. Используя формулу (15.5) для расчета условной константы устойчивости и приведенные в разд. 15.3.4 значения $\lg \alpha_{Y, H}$ при различных pH получим:

$$\text{для } pH=10 \lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 10,70 - 0,45 = 10,25,$$

$$\text{для } pH=5 \lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 10,70 - 6,5 = 4,2.$$

Следовательно, комплексонометрическое титрование ионов кальция может быть выполнено только при $pH=10$, когда условная константа устойчивости его комплексоната доста-

точно велика. Титрование при $pH=5$ невозможно, так как условная константа устойчивости комплекса слишком мала:

$$\lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 4,2 < 6 \div 7.$$

Используя аналогичные рассуждения, можно решить и обратную задачу: при каком минимальном значении pH возможно титрование ионов металла, например Fe^{3+} , ЭДТА. Приняв наименьшее значение $\lg \beta_{FeY}^{усл} = 7$, из соотношения (15.5) имеем

$$\lg \alpha_{Y, H} = \lg \beta_{MY} - \lg \beta_{MY}^{усл}$$

Воспользовавшись табл. 15.2 и условием задачи, найдем

$$\lg \alpha_{Y, H} = 25,1 - 7 = 18,1.$$

Значение pH , соответствующее $\lg \alpha_{Y, H} = 18,1$, равно приблизительно 1.

В комплексометрии принято считать, что титрование возможно с удовлетворительной воспроизводимостью в том случае, когда определяемый ион металла связывается в комплексоанат не менее чем на 99,9%. Соответствующее этой величине значение $pH_{мин}$ титруемого раствора считают минимально допустимым для данного титрования. Разумеется, чем устойчивее комплексоанат металла, тем меньше $pH_{мин}$. Связь между этими параметрами иллюстрируется рис. 15.5.

Иногда титрование ионов металлов выгоднее проводить при больших, чем минимальные, значениях pH раствора, так как в этом случае $\lg \beta_{MY}^{усл}$ будет больше и момент эквивалентности может быть установлен более четко. В этих случаях для предотвращения гидролиза ионов металлов и выпадения осадков их гидроксидов при pH титрования в анализируемый раствор добавляют определенное количество вспомогательного комплексообразующего реагента, удерживающего ионы металла в растворе, но связывающего их в менее прочный комплекс, чем комплекс с ЭДТА. Так поступают, например, при титровании ионов Zn^{2+} при $pH=8-9$, когда в раствор добавляют большое количество NH_3 и ионы цинка удерживаются в растворе при этих значениях pH в виде аммиаката (ср. с рис. 15.1). Наряду с аммиаком в качестве таких вспомогательных комплексообразующих реагентов используют также фторид-, ацетат-, тартрат-, цитрат-ионы, триэтанолламин, унитиол и другие реагенты.

Присутствие этих реагентов в титруемом растворе приводит к побочным реакциям комплексообразования их с ионами металла. Поэтому становится понятной необходимость количественного учета этих процессов.

Присутствие вспомогательных комплексообразующих реагентов в растворе, естественно, снижает общую концен-

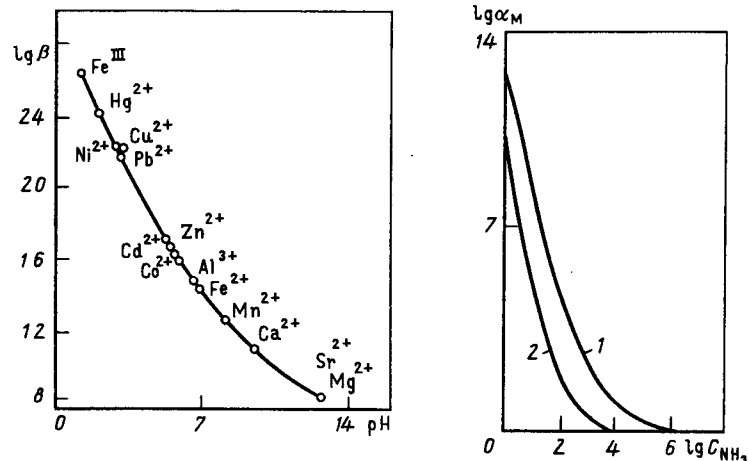


Рис. 15.5. Минимальные значения pH для титрования ионов металлов ЭДТА

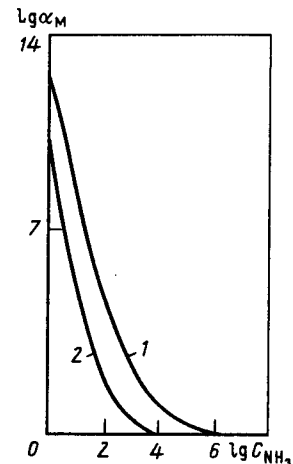


Рис. 15.6. Зависимость коэффициента побочной реакции от концентрации аммиака для меди (1) и цинка (2)

трацию свободных ионов металла $[M^{n+}]$. Эта величина будет составлять только часть от общей концентрации всех не связанных в комплексоанат с ЭДТА форм металла, находящихся в растворе. Обозначим общую концентрацию всех не связанных в комплексоанат форм металла $[M^{n+}]^*$, тогда:

$$[M^{n+}]^* = [M^{n+}] + [M(OH)^{n-1}] + [M(OH)_2^{n-2}] + \dots + [M(OH)_x^{n-x}] + \dots + [MZ^{n-1}] + [MZ_2^{n-2}] + \dots + [MZ_m^{n-m}],$$

где $[M(OH)_x^{n-x}]$ — концентрация различных гидроксокомплексов; $[MZ_m^{n-m}]$ — концентрация комплексов с комплексообразующим реагентом Z.

Соотношение между величинами $[M^{n+}]^*$ и $[M^{n+}]$ может быть определено как коэффициент побочной реакции иона металла α_M :

$$\alpha_M = [M^{n+}]^* / [M^{n+}].$$

Численные значения α_M можно получить тем же, что и в случае коэффициента $\alpha_{Y, H}$ для ЭДТА, способом, исходя из соответствующих констант устойчивости комплексов MZ_m^{n-m} и заданных pH раствора. На рис. 15.6 в качестве примера приведена зависимость $\lg \alpha_M$ от концентрации NH_3 для некоторых ионов металлов.

Таким образом, введение вспомогательного комплексообразующего реагента должно изменить условную константу устойчивости комплексоаната. Поэтому коэффициент побочной реакции иона металла α_M должен быть введен в выражение

(15.5) для этой константы наряду с коэффициентом $\alpha_{Y, H}$:

$$\beta_{MY}^{усд} = [MY^{n-4}] / ([M^{n+1}] [Y^{4-}]) = [MY^{n-4}] / ([M^{n+}] \alpha_M [Y^{4-}] \alpha_{Y, H}) = \beta_{MY} / (\alpha_M \alpha_{Y, H}).$$

Используя эти формулы, можно оценить условия титрования ионов металла в реальной системе.

Информация о наиболее часто встречающихся случаях побочного комплексообразования ионов металлов представлена в табл. 15.3. В этой таблице коэффициенты побочных реакций гидролиза ионов металлов представлены в виде $\lg \alpha_{M, L}$, отвечающего предполагаемому процессу присоединения ионов гидроксидов к иону металла. Напомним, что процесс гидролиза протекает как процесс отщепления протона от аква-иона металла, являющегося брэнстедовской кислотой. Побочная реакция гидролиза иона металла может существенно изменить характер равновесия комплексообразования ЭДТА с ионами металла в растворе. Так, несмотря на то что комплексоны железа (III) обладает высокой устойчивостью (см. табл. 15.2), в растворах с $pH \geq 10$ влияние гидролиза ионов железа (III) настолько сильное, что его комплексоны будет разрушаться с образованием гидроксидов железа (III) и свободного четырехзарядного аннона ЭДТА.

15.4. КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Для правильного выбора способа нахождения конечной точки титрования необходимо проследить за изменением концентрации ионов металла по мере добавления к титруемому раствору раствора ЭДТА. Характер изменения концентрации ионов металла в процессе титрования их ЭДТА наглядно передает кривая титрования, которую строят в координатах

$$pM = f(V_Y),$$

где $pM = -\lg (M^{n+})$; V_Y — объем добавленного титранта.

Значение pM в различные моменты титрования может быть найдено расчетным путем. Способ выполнения расчетов рассмотрен ниже. Так как на практике титруют всегда при каком-то постоянном значении pH , то в этих расчетах условную константу устойчивости комплексоната $\beta_{MY}^{усд}$ можно считать неизменной. Для простоты расчетов влияние вспомогательных комплексообразующих реагентов учитываться не будет.

Подобно тому как это делают в других методах титрования (см. гл. 12), процесс титрования делят на 4 этапа: 1) начальная точка; 2) область до точки эквивалентности;

Таблица 15.3. Коэффициенты побочных реакций ($\lg \alpha_{M, L}$) ионов металлов с различными лигандами

M	L	$\lg \alpha_{M, L}$ при pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al ³⁺	OH ⁻	0,1	0,5	1,4	2,4	0,4	1,3	5,3	9,3	13,3	17,3	21,3	25,3	29,3	33,3
Bi ³⁺	OH ⁻					12,8									
Ca ²⁺	OH ⁻														
Co ²⁺	NH ₃ , 0,1 M								0,2	1,0	1,8	2,9	4,9	7,2	10,2
Co ²⁺	OH ⁻								0,1	0,4	1,1	2,2	4,2	7,2	10,2
Cu ²⁺	NH ₃ , 0,1 M					0,2	1,2		3,6	6,7	8,2	8,6	8,6	8,6	8,6
Cu ²⁺	OH ⁻								0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7
Fe ³⁺	OH ⁻			0,4	1,8						24,5	28,2	32,2	36,2	40,2
	CH ₃ COO ⁻		0,2	1,3	3,5	3,8	5,7	7,7	9,7	11,7	13,7	15,7	17,7	19,7	21,7
	Sal	0,9	2,7	5,1	7,3	19,3	21,1	22,4	23,5	24,7	26,3	28,1	29,8	31,0	32,0
La ³⁺	OH ⁻										0,3	1,0	1,9	2,9	3,9
Mg ²⁺	OH ⁻											0,1	0,5	1,3	2,3
Mn ²⁺	OH ⁻											0,1	0,5	1,3	2,3
	ТЭА											0,1	0,5	1,3	2,3
Ni ²⁺	NH ₃ , 0,1 M								1,3	2,0	3,5	4,9	9,8	11,3	12,7
	OH ⁻								0,6	2,5	3,8	4,5	4,5	4,5	4,5
Pb ²⁺	OH ⁻								0,1	0,5	1,4	2,7	4,7	7,4	10,4
	CH ₃ COO ⁻ , 0,1 M	0,1	0,6	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	2,7	4,7	7,4	10,4	13,4
Th ^{IV}	OH ⁻														
Zn ²⁺	OH ⁻														
	NH ₃ , 0,1 M			0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7	
									0,2	2,4	5,4	8,5	11,8	15,5	
									0,4	3,2	4,7	5,6	8,5	11,8	

Примечание. Sal — салициловая кислота, ТЭА — триэтанолламин.

3) точка эквивалентности; 4) область после точки эквивалентности.

В начальной точке равновесная концентрация ионов металла $[M]^*$ равна его общей начальной аналитической концентрации в растворе C_M^0 моль/л:

$$[M] = C_M^0, \quad pM = -\lg C_M^0.$$

В области до точки эквивалентности (ТЭ) концентрация ионов титруемого металла M до ТЭ уменьшается за счет реакции с ЭДТА и вследствие разбавления титруемого раствора титрантом. Пусть к титруемому раствору, содержащему $n^0(M)$ молей эквивалента металла, добавили раствор с $n(Y)$ молями эквивалента ЭДТА. Вводя степень оттитрования X

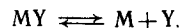
$$X = n(Y)/n(M) = C_Y V_Y / (C_M^0 V_M^0),$$

где C_Y — концентрация раствора ЭДТА, M ; V_M^0 — начальный объем раствора металла; V_Y — объем добавленного раствора ЭДТА, получим:

$$[M]_{ТЭ} \approx C_M = C_M^0(1 - X),$$

где C_M — текущая концентрация ионов металла в титруемом растворе.

В точке эквивалентности $X=1$ и $n^0(M) = n(Y)$, т. е. в растворе в условиях равновесия находится комплексонат MY :



Полагая $[MY] \approx C_M^0$, так как $n^0(M) = n(Y)$, и учитывая,

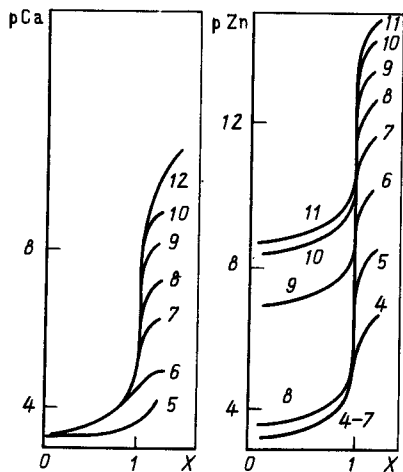


Рис. 15.7. Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция и цинка ЭДТА при различных рН раствора (цифры возле кривых соответствуют значениям рН)

* Заряды для краткости опущены.

что $[M]_{ТЭ} = [Y]_{ТЭ}$ из уравнения (15.2) находим

$$[M]_{ТЭ} = [Y]_{ТЭ} = \sqrt{C_M^0 / \beta_{MY}^{усл}}.$$

В области после точки эквивалентности $X > 1$, в титруемом растворе имеется избыток ЭДТА, концентрация которого

$$C_Y = C_M^0(X - 1).$$

Так как $[MY] \approx C_M^0$ и $[Y] \approx C_Y$, из уравнения (15.2) находим

$$[M] \approx 1 / (X - 1) \beta_{MY}^{усл}.$$

На рис. 15.7 в качестве примера приведены расчетные кривые титрования ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} . Как видно из этих кривых, до и после ТЭ pM изменяется медленно, а вблизи ТЭ — резко. Это явление используют в различных способах установления ТЭ.

15.4.1. Скачок на кривой титрования

Скачок на кривой комплексонометрического титрования зависит от концентрации ионов титруемого металла, от условной константы устойчивости $\beta_{MY}^{усл}$, определяемой значением рН раствора, и концентрации вспомогательных комплексообразующих реагентов, если они имеются в растворе.

Из приведенных на рис. 15.7 кривых титрования ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА при различных рН видно, что наибольший скачок получается при рН=12, наименьший — при рН=7, а при рН=5 он отсутствует вовсе. Объясняется это соответствующими значениями условных констант устойчивости $\beta_{CaY^{2-}}^{усл}$ [рассчитано по уравнению (15.5) с использованием данных табл. 15.2]:

$$\text{для рН}=12 \lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 10,7 - 0,01 = 10,69,$$

$$\text{для рН}=7 \lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 10,7 - 3,3 = 7,4,$$

$$\text{для рН}=5 \lg \beta_{CaY^{2-}}^{усл} = 10,7 - 6,5 = 4,2.$$

Следовательно, каждое титрование нужно проводить при оптимальном и постоянном значении рН титруемого раствора, чтобы обеспечить значение

$$\beta_{MY}^{усл} \geq 6 \div 7.$$

Наибольший скачок на кривых титрования ионов Zn^{2+} раствором ЭДТА (см. рис. 15.7) наблюдается при рН=8. Титрование проводят в присутствии аммиака, играющего роль вспомогательного комплексообразующего реагента, так как в противном случае было бы невозможно удержать ионы цинка в растворе. При рН=4—7 скачок получается меньше, так как уменьшается $\lg \beta_{ZnY^{2-}}^{усл}$. При рН > 8 в раствор добавляют больше аммиака, и скачок уменьшается. В этом случае цинк находится в растворе в виде аммиакатов

$Zn(NH_3)_n^{2+}$, где $n=1 \div 4$, поэтому рН заметно возрастает и, хотя в щелочной среде β_{ZnY}^{ycl} увеличивается, скачок уменьшается. Большой концентрации аммиака соответствует большее значение α_M (см. рис. 15.6), и в итоге условная константа устойчивости $\lg \beta_{ZnY}^{ycl} - (\alpha_Y + n \alpha_M)$ уменьшается — скачок становится меньше. Это подтверждают расчеты. По уравнению (15.6) получим*:

$$\begin{aligned} \text{для рН}=8 & \lg \beta_{ZnY}^{ycl} = 16,5 - 2,3 = 12,7, \\ \text{для рН}=11 & \lg \beta_{ZnY}^{ycl} = 16,5 - 0,07 - 5,1 = 10,33, \\ \text{для рН}=4 & \lg \beta_{ZnY}^{ycl} = 16,5 - 8,4 = 8,1 \end{aligned}$$

Рассмотренные примеры показывают, что подход к выбору оптимальных условий титрования (рН и концентрация вспомогательного комплексообразователя) не должен быть односторонним.

15.4.2. Определение точки эквивалентности

Резкое уменьшение концентрации ионов при $n^0(M) = n(Y)$ титруемого металла используют для установления точки эквивалентности. Проще всего это можно осуществить с помощью индикатора — органического аналитического реагента, дающего цветную реакцию с ионом титруемого металла и реагирующего на резкое изменение рМ изменением окраски раствора. Наблюдение за изменением окраски может быть выполнено визуально или с помощью приборов.

Для регистрации измерения рМ могут быть применены и приборы, составляющие инструментальную базу потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и других физико-химических методов установления точки эквивалентности. На практике обычно все же отдают предпочтение визуальному индикаторному способу как более простому, удобному и быстрому.

15.5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ (МЕТАЛЛОИНДИКАТОРЫ)

Индикаторы, используемые в комплексометрическом титровании для установления ТЭ, называют металлоиндикаторами, или металлохромными индикаторами.

Металлоиндикатор — это органический аналитический реагент (OrgAP), образующий окрашенный комплекс с ионами титруемого металла**. Окраска этого комплекса отли-

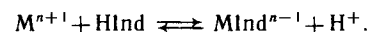
* Значения $\lg \beta_{ZnY}^{ycl}$, α_Y и α см. выше.

** Следовательно, молекула индикатора содержит функционально-аналитическую группировку на данный ион металла.

чается от окраски свободного индикатора, свойственной ему при данном рН.

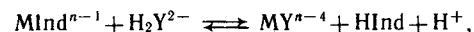
Устойчивость комплекса иона металла с металлоиндикатором должна быть существенно меньше, чем устойчивость комплексоната этого металла.

Сущность действия металлоиндикатора состоит в следующем. После того как в титруемый раствор, содержащий буферный раствор и все необходимые добавки, ввели металлоиндикатор HInd, образуется его окрашенный комплекс с ионами титруемого металла:



Так как индикатора добавлено немного, то прибавление ЭДТА в области до ТЭ не затрагивает этого равновесия, поскольку ЭДТА взаимодействует только с ионами металла M^{n+} .

В точке эквивалентности все ионы M^{n+} связываются в комплексонат, происходит разрушение окрашенного металлоиндикаторного комплекса:



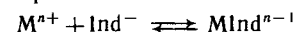
индикатор освобождается, и окраска титруемого раствора изменяется. Изменение окраски свидетельствует о достижении ТЭ.

Выбирая металлоиндикатор, учитывают, чтобы в его молекуле были функционально-аналитическая группировка, обеспечивающая цветную реакцию с ионами титруемого металла, и аналитико-активная группа, обуславливающая растворимость индикатора и комплекса в воде.

Для четкого и правильного установления ТЭ необходимо соблюдение следующих требований: комплекс индикатора с ионом металла должен быть достаточно устойчив, константа устойчивости $\beta_{MInd}^{ycl} > 10^4$; комплексонат иона металла должен быть намного устойчивее комплекса с индикатором, т. е. $\beta_{MY}^{ycl} / \beta_{MInd}^{ycl} > 10^4$; концентрация индикатора в растворе C_{Ind}^0 должна быть достаточно малой: $C_{Ind}^0 / C_M^0 < 0,01$; изменение окраски индикатора должно быть четким, контрастным и быстрым.

По аналогии с индикаторами, используемыми в других методах титриметрии, может быть рассчитан интервал изменения окраски металлоиндикатора (в единицах рМ).

Из равновесия реакций комплексообразования ионов металла с индикатором Ind⁻



следует, что константа устойчивости комплекса

$$\beta_{MInd} = [MInd^{n-1}] / ([M^{n+}] [Ind^-]). \quad (15.6)$$

Решая уравнение (15.7) относительно $[M^{n+}]$, получим

$$[M^{n+}] = ([MInd^{n-1}] / [Ind^-]) \beta_{MInd}$$

Визуально изменение окраски заметно при отношениях концентраций закомплексованной и свободной форм индикатора:

$$[MInd^{n-1}] / [Ind^-] = 10 \text{ или } 0,1.$$

После поочередной подстановки этого соотношения в предыдущее, логарифмирования и перемены знаков получим

$$\Delta pM = \lg \beta_{MInd} \pm 1. \quad (15.7)$$

Индикатор может быть использован, если $pM_{TЭ}$ попадает в этот интервал ΔpM .

15.5.1. Типы металлоиндикаторов

Наиболее важной группой металлоиндикаторов являются комплексообразующие ОргАР, нередко они представляют собой синтетические красители.

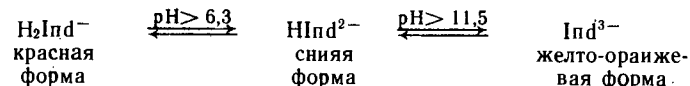
На практике чаще других используют азосоединения (эриохромовый черный Т, пиридилазонафтол и др.), реагенты трифенилметанового ряда (ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый и др.) и иные ОргАР, дающие избирательные реакции с ионами металлов (мурексид — реагент на Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и другие ионы, тайрон —

реагент на Fe^{3+} , тиомочевина — реагент на Bi^{3+} и др.). Примеры индикаторов приведены в табл. 15.4.

Одним из широко применяемых индикаторов является азокраситель эриохромовый черный Т, представляющий собой натриевую соль (1-окси-2-нафтил-азо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоты, или сокращенно NaH_2Ind , где H^+ — протоны оксигрупп.

Эриохромовый черный Т имеет *o*, *o'*-диоксиазо-функционально-аналитическую группировку и способен вследствие этого образовывать хелаты с ионами металлов.

Приведенное строение, соответствующее красной окраске, индикатор имеет при $pH < 6$. При $pH > 6,3$ красная форма H_2Ind^- переходит в синюю $HInd^{2-}$, а при $pH > 11,5$ синяя форма превращается в полностью депротонированную желто-оранжевую форму Ind^{3-} :



При $pH = 7-11$, когда индикатор находится в синей форме, он образует хелаты, имеющие красную окраску, с ионами многих металлов, поэтому при прямом титровании при $pH = 7-11$ в момент эквивалентности наблюдается изменение окраски от красной к синей.

Различие окраски свободного и связанного в комплекс индикатора объясняют изменением электронной структуры связанной в комплекс с ионом металла молекулы индикатора по сравнению с молекулой свободного индикатора.

В образующемся красном комплексе — хелате — имеется координационная связь иона металла с атомом азота азогруппы и валентная с двумя оксигруппами в *o*-положении к ней. Устойчивость комплексов металлов с металлоиндикатором должна быть меньше устойчивости соответствующих комплексонатов. Например, $\lg \beta_{MgInd^-} = 7,0$; $\lg \beta_{CaInd^-} = 5,4$; $\lg \beta_{ZnInd^-} = 12,9$ (ср. с табл. 15.2). На рис. 15.8 в качестве примера приведены электронные спектры поглощения эриохромового черного Т и его комплекса с магнием. Из них следует, что свободный индикатор наиболее интенсивно поглощает лучи красного цвета и имеет, следовательно, синюю окраску. Комплекс магния с реагентом более поглощает желто-зеленое излучение и поэтому отличается красно-фиолетовой окраской.

Если с эриохромовым черным Т работают при $pH < 6$, то изменение окраски в момент эквивалентности будет другим, хотя механизм действия индикатора, конечно, остается тем же. Так, при прямом титровании циркония (IV)

Таблица 15.4. Некоторые комплексонометрические индикаторы

Название	Определяемые элементы	Примеры констант устойчивости ($\lg \beta_1$) комплексов металлов при 25 °С
Пиридилазорезорцин	Sr, Ba, Al, PЗЭ, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, In, Th, Bi, Pb	Zn (11,4); Cd (11,5); Pb (11,9); Cu (16,5)
Пиридилазонафтол	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, PЗЭ, Mn, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Bi, Pb, Th, U	Mn (8,5); Zn (11,2); Ni (12,7); Cu (16,6)
Тиазолилазорезорцин	Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Pb (8,3); Ni (10); Cu (12,5)
Арсеназо I	Mg, Ca, PЗЭ, Th, U, Pu	Th (4,0)
Эриохромовый черный Т	Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Cd, In, Pb, Zr, PЗЭ	Ba (3,0); Ca (5,4); Mg (7,0); Zn (12,9)
Пирокатехиновый фиолетовый	Th, Ga, In, Bi, Al, Pb	Pb (13,3); Al (19,3); Bi (27,1)
Металлфталени	Ca, Sr, Ba, Mg	Ba (6,2); Ca (7,8); Mg (8,9)

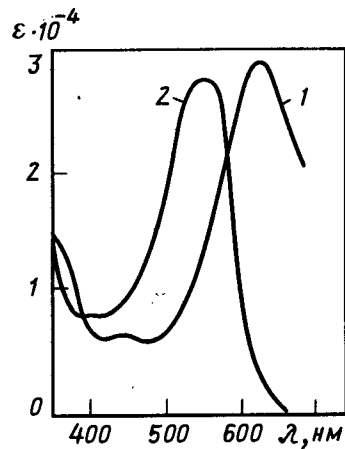


Рис. 15.8. Спектры поглощения растворов индикатора эриохромового черного Т (1) и его комплекса с ионами магния (2) при pH=7–11

в среде ≈ 1 моль/л HCl в момент эквивалентности окраска изменяется от сине-фиолетовой (комплекс Zr^{IV}) к розовой (свободный индикатор в форме H_2Ind^-).

Ионы некоторых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} и др.) образуют с эриохромовым черным Т комплексы более

прочные, чем с ЭДТА. Происходит явление «блокирования» индикатора, и прямое титрование с ним становится невозможным.

Сущность действия других металлоиндикаторов, относящихся к классу азокрасителей (см. табл. 15.4), подобна рассмотренному для эриохромового черного Т: ионы металла связываются *o*-оксиазо-функционально-аналитической группировкой. При этом комплекс ионов металла с индикатором, естественно, должен быть менее прочен, чем комплексопат. Сравнение данных последнего столбца табл. 15.4 с данными табл. 15.2 приводит к выводу, что большинство индикаторов удовлетворяют этому условию.

При работе в кислой среде часто используют металлоиндикатор ксиленовый оранжевый — представитель ОргАР трифенилметанового ряда: 3,3-бис'-[N, N'-ди(карбоксиметил)]аминометил-*o*-крезолсульффталеин. При pH=3–5 свободный индикатор имеет желтую окраску, а его комплексы с ионами металлов — красную. Поэтому при прямом титровании в момент эквивалентности происходит резкое изменение окраски от красной к желтой.

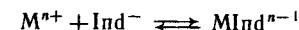
В некоторых случаях для улучшения четкости изменения окраски в точке эквивалентности используют смешанные индикаторы. Для этого в титруемый раствор наряду с металлоиндикатором добавляют краситель, играющий роль так называемого внутреннего светофильтра. Благодаря этому увеличивается различие исходной и конечной визуальной воспринимаемых окрасок индикатора при титровании. Например, если при титровании ионов Ca^{2+} в титруемый раствор наряду с эриохромовым черным Т добавить внутренний светофильтр — желтый азокраситель тропеолин 00, то в мо-

мент эквивалентности наблюдается более четкое изменение окраски раствора от красно-оранжевой к зеленой.

При титровании мутных или интенсивно окрашенных растворов удобны флуоресцентные индикаторы, точку эквивалентности устанавливают по появлению или исчезновению свечения флуоресценции. Например, при титровании ионов Ca^{2+} с ОргАР флуорексоном или Zn^{2+} с 8-гидроксихиноли-5-сульфокислотой в точке эквивалентности происходит резкое исчезновение синей флуоресценции.

15.5.2. Условия применения металлоиндикаторов

Равновесие комплексообразования ионов металла M^{n+} с индикатором Ind^-



в реальной системе также может быть охарактеризовано условной константой устойчивости комплекса ионов металла с индикатором β_{MInd}^{yc} :

$$\beta_{MInd}^{yc} = \beta_{MInd} / \alpha_{Ind, H} \quad (15.8)$$

или

$$\lg \beta_{MInd}^{yc} = \lg \beta_{MInd} - \lg \alpha_{Ind, H}$$

Коэффициенты распределения ионных форм индикатора $\alpha_{Ind, H}$ могут быть рассчитаны тем же способом, что и $\alpha_{Y, H}$ (см. разд. 15.3.4). Значения $\lg \alpha_{Ind, H}$ при различных pH для эриохромового черного Т приведены ниже:

pH	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lg \alpha_{Ind, H}$	10,2	7,9	6,0	4,6	3,6	2,6	1,6	0,7	0,1

Используя условные константы устойчивости комплекса ионов определяемого металла с индикатором, можно количественно оценить, соответствует ли применяемый индикатор при данном pH необходимым требованиям (см. разд. 15.5).

Рассмотрим, например, титрование ионов Ca^{2+} с эриохромовым черным Т при pH=8 и 11, когда возможность титрования (см. рис. 15.7) сомнений не вызывает. Действительно, для pH=8 по уравнению (15.5) имеем:

$$\lg \beta_{CaY^{2-}}^{yc} = \lg \beta_{CaY^{2-}} - \lg \alpha_{Y, H} = 10,7 - 2,3 = 8,4$$

Однако для комплекса эриохромового черного Т с ионами Ca^{2+} по уравнению (15.8) для pH=8 получим*:

$$\lg \beta_{CaInd^-}^{yc} = \lg \beta_{CaInd^-} - \lg \alpha_{Ind, H} = 5,4 - 3,6 = 1,8$$

Полученный результат означает, что при pH=8 эрио-

* Значение $\lg \beta_{CaInd^-} = 5,4$ (см. разд. 15.1).

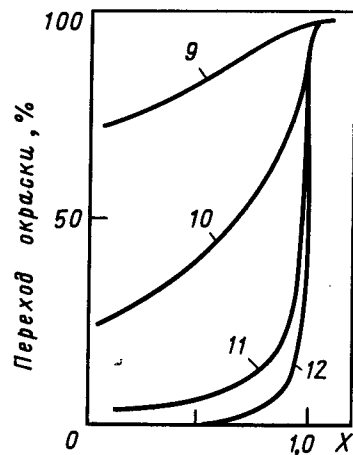


Рис. 15.9. Кривые изменения окраски индикатора эриохромового черного Т при титровании ионов кальция при различных рН (цифры возле кривых соответствуют значениям рН)

хромовый черный Т не может быть использован как металлоиндикатор на Ca^{2+} , так как комплекс его с ионами Ca^{2+} недостаточно устойчив:

$$\lg \beta_{\text{CaInd}}^{\text{ycn}} = 1,8 < \lg \beta_{\text{MInd}}^{\text{ycn}} = 4$$

(см. разд. 15.5).

Иная картина получается для $\text{pH}=11$. По уравнению

(15.5) для комплексоната кальция получим:

$$\lg \beta_{\text{CaY}^{2-}}^{\text{ycn}} = 10,7 - 0,07 = 10,63,$$

а для его комплекса с эриохромовым черным Т

$$\lg \beta_{\text{CaInd}}^{\text{ycn}} = 5,4 - 0,7 = 4,7.$$

Следовательно, при $\text{pH}=11$ этот металлоиндикатор отвечает необходимым требованиям (см. разд. 15.5) и может быть использован на практике. В соответствии с теорией, ионы Ca^{2+} на практике титруют с эриохромовым черным Т в сильнощелочной среде, когда переход окраски индикатора наиболее четок, что видно также и на рис. 15.9. Таким образом, для обеспечения четкой фиксации момента эквивалентности необходимо строго контролировать рН титруемого раствора.

Разумеется, принцип действия всех комплексонометрических индикаторов одинаков. Имея в своем распоряжении все необходимые константы устойчивости комплексов ионов металлов с металлоиндикаторами, можно четко и доказательно обосновать возможность применения данного индикатора для конкретного случая титрования и, таким образом, обосновать условия наиболее четкого изменения окраски металлоиндикатора в точке эквивалентности. При этом вследствие зависимости $\lg \beta_{\text{MInd}}^{\text{ycn}}$ от условий выполнения титрования появляется и возможность регулирования ΔpM по формуле (15.7). При практическом выполнении комплексонометрического титрования изменение окраски титруемого раствора, строго говоря, соответствует конечной точке титрования, когда изменение окраски индикатора

уже заметно и визуально. Правильные результаты титрования будут получены тогда, когда конечная точка титрования с заданной доверительной вероятностью совпадает с точкой эквивалентности.

15.6. ПРИЕМЫ УЛУЧШЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ТИТРОВАНИЯ

ЭДТА не является селективным реагентом, так как образует устойчивые хелаты практически со всеми ионами элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. На практике же в большинстве случаев возникает необходимость количественного определения отдельных ионов в сложной смеси. Раздельное комплексонометрическое титрование ионов металлов возможно в том случае, если константы устойчивости их комплексонов различаются примерно в 10^4 — 10^5 раз. Селективность комплексонометрического титрования обеспечивается:

а) в результате предварительного разделения ионов определяемого металла и мешающих ионов различными методами (осаждение, экстракция, ионный обмен и др.), например индий определяют экстракцией его иодида диэтиловым эфиром, затем реэкстрагируют и титруют раствором ЭДТА при $\text{pH}=2,3$ в присутствии индикатора ПАР;

б) выбором оптимальных условий титрования, в основном регулированием кислотности среды и применением маскирующих реагентов.

15.6.1. Влияние кислотности среды

Измеряя рН анализируемого раствора, можно создать условия, при которых протекает реакция комплексообразования катионов только одного металла с ЭДТА, независимо от присутствия других катионов. Это происходит вследствие того, что на условные константы устойчивости комплексонов металлов сильно влияет кислотность раствора (см. разд. 15.3.3 и 15.3.4). Понижение рН раствора ведет к уменьшению $\beta_{\text{MY}}^{\text{ycn}}$ для менее устойчивых комплексонов (например, катионов щелочноземельных и некоторых других металлов) до такой степени, что их комплексоны MY^{2-} в растворе практически не образуются. Комплексоны многозарядных ионов металлов, которые отличаются значительной устойчивостью, могут образовываться и при высокой кислотности раствора. Так, при $\text{pH}=1-2$ возможно определение многозарядных ионов (Bi^{3+} , Fe^{3+} , Th^{IV} , Zr^{IV} и др.) в присутствии двухзарядных ионов (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} и др.).

Различия в значениях условных констант устойчивости

$\beta_{MY}^{уст}$ при одном значении pH также используют для селективного комплексометрического определения ионов металлов. Если при выбранном значении pH различие в устойчивости комплексонов $\beta_{M_1Y}^{уст}$ и $\beta_{M_2Y}^{уст}$ достаточно велико ($\beta_{M_1Y}^{уст}/\beta_{M_2Y}^{уст} = 10^4 - 10^5$), то ионы, образующие комплексоны с меньшими значениями констант устойчивости, не будут мешать определению ионов элементов с большими значениями β_{MY} .

15.6.2. Использование маскирующих реагентов

Распространенным приемом повышения селективности комплексометрического титрования является маскирование, которое позволяет устранить действие мешающих ионов без их отделения. Применяют приемы маскирования, основанные на реакциях комплексообразования, осаждения, окисле-

Таблица 15.5. Примеры использования маскирования с целью повышения селективности комплексометрического титрования

Маскирующий реагент	Определяемый элемент	Условия титрования	Не мешают определению
Цианид-ион	Mg	pH ≈ 10, эриохромовый черный Т	Тяжелые металлы
Фторид-ионы	Cu	pH = 5,5—8,5, тронолон	Ba, Al, U ^{IV}
	Mn ^{II}	pH = 9—10, эриохромовый чериый Т	Mg, Ca
	Zn, Cd, Fe ^{III} , V ^{IV}	То же pH = 5—6, ксиленоловый оранжевый	Ca Al, Ti ^{IV}
Глицерин	Zn, Cd, Ni	pH ≈ 10,5, метилтимоловый синий	Al, Cr ^{III} , Fe ^{III}
Ацетилацетон	Zn, Cd, Mn ^{II}	pH = 5—6, ксиленоловый оранжевый	Be, Al, U ^{VI} , Fe ^{III} , Pd
Винная кислота, F ⁻	Mo ^V	pH = 4,5—5,0, ПАН	Ti ^{IV} , Nb, Ta, Th, Al, Ce ^{III} , La, U ^{VI}
Диметилглиоксим	Pd ^{II}	pH = 5—6, ксиленоловый оранжевый	Cu ^{II} , Ag, Zn, Pb, Fe ^{III} , Co ^{II} , Ni, благородные металлы
Триэтиоламин	Cu, Ni, Zr, Cd	pH = 9—10, мурексид	Hg ^{II} , Al, Cr ^{III} , Fe ^{II} , Co ^{III} , Pd ^{II} , Mn ^{II}
Тиомочевина	Zn, Cd, Pb, Sc, Ni	pH = 4,5—5, ксиленоловый оранжевый или ПАР	Cu ^{II} , Hg ^{II} , Pd ^{II}
Дитиокарбаминат аммония	Al, Th	pH = 2—3, ксиленоловый оранжевый	In, Tl ^{III} , Bi
	Zn, Mn ^{II} , La	pH = 5—6, ксиленоловый оранжевый	Cu ^{II} , Cd ^{II} , Hg ^{II} , Pb

ния — восстановления, а также на различии в скорости протекания реакций (кинетическое маскирование).

Маскирующие комплексообразующие реагенты (табл. 15.5) селективно образуют с мешающими ионами элементов достаточно прочные комплексы, что препятствует взаимодействию этих ионов с ЭДТА в условиях образования комплексонов определяемого иона. Например, La³⁺ и Zn²⁺ образуют близкие по устойчивости комплексоны ($\lg \beta_{LaY} = 15,5$; $\lg \beta_{ZnY^2-} = 16,5$), но при pH = 8 в присутствии избытка ионов CN⁻ вследствие связывания Zn²⁺ в цианидный комплекс соотношение констант устойчивости этих комплексов становится $\beta_{LaY}^{уст}/\beta_{ZnY^2-}^{уст} = 10^{10}$, что позволяет титровать ионы La³⁺ раствором ЭДТА в присутствии Zn²⁺. Используют и различие в константах устойчивости комплексонов одного и того же элемента в различных степенях окисления. Например, комплексоны железа(III) ($\lg \beta_{FeY} = 25,16$) значительно превышает устойчивость комплексонов железа(II) ($\lg \beta_{FeY^2-} = 14,33$), именно поэтому при титровании циркония(IV) в сильноокислой среде ($\lg \beta_{ZrY} = 29,5$) мешающее влияние железа(III) устраняется его восстановлением аскорбиновой кислотой до железа(II). Сопутствующие ионы обычно получают в степени окисления, в которой ионы (в отличие от определяемого иона) не образуют устойчивых комплексонов.

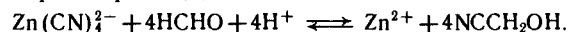
Иногда мешающее влияние посторонних ионов устраняют осаждением их в виде малорастворимых соединений с различными осадителями (OH⁻, F⁻, C₂O₄²⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, S²⁻ и др.). Затем определяемый ион титруют раствором ЭДТА в присутствии осадка. Образующийся осадок не должен реагировать с титрантом и индикатором, обладать малой адсорбционной способностью. Например, определение кальция в присутствии магния проводят при pH ≥ 12 с использованием мурексида в качестве металлоиндикатора. При этом ионы магния оказываются «замаскированными» в форме Mg(OH)₂ и не влияют на результаты определения кальция.

Кинетическое маскирование основано на различии в скоростях образования комплексонов в определенных условиях. Например, акваионы хрома(III), алюминия, никеля(II) кинетически инертны. При комнатной температуре Cr(H₂O)₆³⁺ медленно (в течение нескольких дней) реагирует с ЭДТА ($\lg \beta_{CrY} = 23$), что позволяет в его присутствии проводить титрование железа(III), кобальта(II), меди(II), олова(IV).

Довольно часто при избирательном титровании ионов металлов используют прием демаскирования. Демаскированием называют устранение маскирующего действия с ранее «замаскированных» ионов металлов. Его осуществляют раз-

ными способами: изменением рН раствора; разрушением комплексов при нагревании; образованием новых, более устойчивых комплексов; использованием реакции окисления — восстановления.

Рассмотрим пример использования демаскирования при комплексонометрическом определении компонентов латуни. После растворения навески сплава в азотной кислоте к аликвотной части полученного раствора добавляют раствор цианида. Цианид-ионы связывают Cu^{2+} и Zn^{2+} в устойчивые комплексы $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ и $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, а свободные ионы Pb^{2+} титруют раствором ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т. При действии формальдегида демаскируются ионы Zn^{2+} [комплекс $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ не разрушается], которые титруют раствором ЭДТА:



В отдельной пробе титруют все три иона без применения каких-либо маскирующих реагентов. Таким образом, при использовании указанных приемов проводят селективное определение ионов в смеси.

15.7. ПРЯМЫЕ И КОСВЕННЫЕ СПОСОБЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В зависимости от решаемой аналитической задачи, природы определяемого иона металла, скорости протекания реакции используют различные способы комплексонометрического титрования. Во всех случаях необходимо строго контролировать рН титруемого раствора, что достигается введением буферного раствора, выбранный индикатор должен соответствовать определенным требованиям.

Прямое титрование применяют для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА и имеющих $\beta_{\text{MY}}^{\text{ст}} > 1,0 \cdot 10^7 - 10^8$ при условии, что существует подходящий индикатор (в основном двухвалентных катионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и др.). В точке эквивалентности $n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Y}^{4-})$ (табл. 15.6).

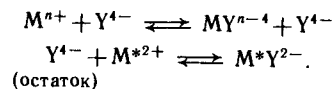
Метод обратного комплексонометрического титрования применяют: а) при отсутствии подходящего индикатора для прямого титрования определяемого иона; б) при медленном взаимодействии иона металла с ЭДТА; в) при гидролизе катионов определяемых металлов в оптимальных условиях образования их комплексонов.

Определение Al^{3+} , Cr^{3+} и некоторых других ионов методом обратного титрования проводят при нагревании в присутствии избытка титранта, который оттитровывается стандартным

Таблица 15.6. Примеры прямого комплексонометрического титрования

Определяемый металл	рН, буферный раствор	Индикатор	Изменение окраски в конечной точке титрования
Ca^{2+} , Mg^{2+}	рН=10; аммиачный	Эриохромовый черный Т	Красная — синяя
Zn^{IV}	рН=0,5, 2 М раствор HCl , 100 °С	То же	Синяя — розовая
РЗЭ (III)	рН=4,5—6; ацетатный	Ксиленоловый оранжевый	Красная — желтая
Zn^{2+}	рН=5—6; ацетатный	То же	То же
Cu^{2+}	рН=4; ацетатный	Мурексид	Оранжевая — красная

раствором иона другого металла M^{*2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.):



В точке эквивалентности

$$n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{M}^*),$$

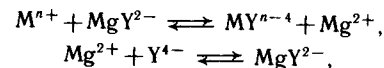
при этом комплексопат определяемого катиона MY^{n-4} должен быть значительно более устойчив, чем комплексопат M^*Y^{2-} :

$$\lg \beta_{\text{MY}^{n-4}}^{\text{ст}} - \lg \beta_{\text{M}^*\text{Y}^{2-}} \geq 7.$$

Титрование по заместителю (метод вытеснительного титрования) наряду с методом обратного титрования используют, когда прямое титрование затруднено вследствие отсутствия подходящих металлоиндикаторов. К анализируемому раствору M^{n+} с оптимальным значением рН добавляют в избытке определенный объем стандартного раствора комплексопата другого металла (например, магния или кальция, для которых имеются подходящие металлоиндикаторы), менее устойчивого по сравнению с комплексопатом определяемого иона:

$$\beta_{\text{MgY}^{2-}}^{\text{ст}} < \beta_{\text{MY}^{n-4}}^{\text{ст}}.$$

В результате реакции замещения выделяются ионы Mg^{2+} в количестве, эквивалентном содержанию определяемого иона металла, которое определяют прямым титрованием раствором ЭДТА:



в точке эквивалентности

$$n(M^{n+}) = n(Mg^{2+}) = n(Y^{4-}).$$

В косвеином комплексоиометрическом титровании реакции образования комплексоиатов сочетают с реакциями осаждения и комплексообразования. Этот прием используют для определения катионов, а также анионов, непосредственно не взаимодействующих с ЭДТА. Например, ионы K^+ и Na^+ не образуют устойчивых комплексоиатов и не могут быть непосредственно оттитрованы раствором ЭДТА. С целью комплексоиометрического определения этих ионов их предварительно осаждают в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$, полученные осадки отделяют и растворяют в кислоте. Далее титруют раствором ЭДТА ионы Co^{2+} и Zn^{2+} , входящие в состав указанных осадков в стехиометрических количествах. Расчеты выполняют на основе баланса числа молей эквивалента соответствующих ионов:

$$n(K^+) = n\{K_2Na[Co(NO_2)_6]\} = n(Co^{2+}) = n(Y^{4-}),$$

$$n(Na^+) = n[NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O] = n(Zn^{2+}) = n(Y^{4-}).$$

15.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ

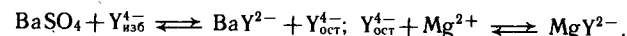
При комплексоиометрическом определении анионов наибольшее распространение получили методы, основанные на осаждении анионов (например, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , S^{2-} , SCN^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} и др.) в виде малорастворимых соединений. С этой целью к аликвотной части анализируемого раствора добавляют в избытке точно фиксированное количество раствора иона-осадителя, выбирая для осаждения ионы металлов, которые удобно титровать раствором ЭДТА. Возможны различные варианты комплексоиометрического определения ионов металла-осадителя: а) в осадке после его отделения и последующего растворения; б) в анализируемом растворе после отделения осадка; в) непосредственно в анализируемом растворе в присутствии образовавшегося осадка.

Однако в этом случае определение аниона может быть точным лишь при условии, что в процессе обратного титрования избытка металла-осадителя раствором ЭДТА осадок не будет растворяться за счет взаимодействия ионов металла, входящего в состав осадка с ЭДТА.

Например, фосфат-ионы при $pH=9$ осаждают в виде $MgNH_4PO_4$. Осадок отфильтровывают, растворяют в кислоте и титруют раствором ЭДТА ионы магния, содержание которых эквивалентно определяемому количеству фосфат-ионов. Расчет выполняют, принимая

$$n(PO_4^{3-}) = n(Mg^{2+}) = n(Y^{4-}).$$

Сульфат-ионы определяют после предварительного осаждения их в виде $BaSO_4(PbSO_4)$ избытком солей соответствующих металлов. Затем определяют комплексоиометрически количество ионов бария, оставшихся в фильтрате или в осадке. Обычно отделенный осадок $BaSO_4$ растворяют в щелочном растворе ЭДТА ($pH=12-13$), взятом в избытке, который затем оттитровывают раствором $MgCl_2$ в присутствии аммонийного буферного раствора при $pH=10$, применяя индикатор эриохромовый черный Т:



Результаты анализа рассчитывают по формуле

$$n(SO_4^{2-}) = n(Y^{4-}) - n(Mg^{2+}).$$

При определении избытка ионов бария в фильтрате осадок отделяют и титруют ионы бария стандартным раствором ЭДТА. В этом случае

$$n(SO_4^{2-}) = n(Ba^{2+}) - n(Y^{4-}).$$

Комплексоиометрическое определение анионов в сочетании с реакциями комплексообразования основано на образовании более устойчивых комплексов определяемого аниона (L) с металлом ML_m^{n-m} , чем комплекс ионата этого металла MY^{n-4} , т. е. $\beta_{ML^{n-m}}^{ycl} > \beta_{MY^{n-4}}^{ycl}$. Например, при определении ионов CN^- в анализируемый раствор вводят в избытке точное количество стандартного раствора $NiSO_4$, затем избыток ионов Ni^{2+} оттитровывают раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексиды: $\beta_{Ni(CN)_2}^{ycl} = 10^{28}$, $\beta_{NiY_2}^{ycl} = 10^{28}$, и тогда

$$n(CN^-) = n(NiSO_4) - n(Y^-).$$

Анионы-окислители (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^- , BaO_3^- , MoO_4^{2-}) определяют комплексоиометрически после восстановления их до соответствующих катионов, в зависимости от природы образующегося катиона применяют метод прямого или обратного титрования. Так, перманганат-ион восстанавливают гидроксиламином в кислой среде и титруют марганец(II) раствором ЭДТА в щелочной среде: $n(MnO_4^-) = n(Mn) =$

$=n(Y)$. Содержание CrO_4^{2-} в анализируемом растворе определяют, восстанавливая CrO_4^{2-} до хрома(III) (восстановители — гидросиламин, гидросульфит натрия; $\text{pH} \approx 6$), добавляют при нагревании избыток раствора ЭДТА и затем титруют остаток раствора ЭДТА раствором FeCl_3 , или $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$:

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = n(\text{Cr}^{3+}) = n(Y^{4-}) - n(\text{FeCl}_3).$$

Косвенные комплексонометрические методы определения большинства ионов отличаются точностью, быстротой и простотой выполнения и нашли широкое практическое применение.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

В качестве титранта в методе комплексонометрического титрования применяют стандартный раствор ЭДТА. Раствор готовят из двунариевой соли ЭДТА, кристаллизующейся с двумя молекулами воды. Ее состав отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекулярная масса этого соединения составляет 372,242 у. е. Применение натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты для приготовления стандартного раствора обусловлено ее лучшей растворимостью в воде по сравнению с кислотой. Так, при 22 °С растворимость ЭДТА составляет 10,8 г на 100 г воды, а ЭДТУ только 0,2 г на 100 г воды. При приготовлении растворов необходимо учитывать, что вне зависимости от заряда иона металла комплексообразователя всегда образуются комплексы состава 1:1. 1 моль эквивалента ЭДТА $M[1/(\phi_Y Y)]$, где $1/\phi = f_{\text{экв}}(Y) = 1/1$, всегда взаимодействует с 1 моль эквивалента металла $M[1/(\phi_M M)]$, $1/\phi M = f_{\text{экв}}(M) = 1,1$. Отсюда следует, что 1 моль эквивалента гексадентатного ЭДТА в реакциях комплексообразования равен его молярной массе 1 моль эквивалента металла должен быть численно равен атомной массе металла, вступающего в реакцию с 1 моль ЭДТА.

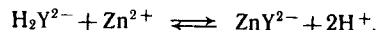
Для выполнения лабораторных работ готовят 500 мл 0,025 М раствора ЭДТА. Навеска, необходимая для приготовления указанного объема стандартного раствора ЭДТА, составляет:

$$g_{\text{ЭДТА}} = 500 \cdot 0,025 \cdot 372,242 / 1000 = 4,65 \text{ г.}$$

Навеску ЭДТА взвешивают в бюксе на технических весах, переносят в колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Бюкс после перенесения навески взвешивают на технических весах и по разности двух взвешиваний находят массу навески ЭДТА. Раствор в колбе тщательно перемешивают, растворение ЭДТА происходит медленно. Приготовленный раствор перед выполнением стандартизации желательно выдержать.

Установление характеристик раствора ЭДТА. В качестве установочных веществ, применяемых для приготовления первичных стандартов, могут быть использованы металлический цинк хч, оксид цинка, карбонат кальция. Для установления титра и молярной концентрации эквивалента $C[1/(\phi_Y Y)]$ ЭДТА необходимо приготовить 100 мл 0,025 М раствора суль-

фата цинка, полученного при растворении навески оксида цинка в серной кислоте. Реакция взаимодействия ЭДТА с ионами цинка может быть записана в виде:



Для приготовления 100 мл 0,025 М раствора установочного вещества необходимо взять на аналитических весах навеску $\approx 0,4$ г хч оксида цинка. Учитывая, что молярная масса эквивалента металла М составляет $M[1/(\phi_M M)]$, значение фактора эквивалентности металла будет $f_{\text{эв}}(M) = 1/\phi_M = 1/1$, т. е. равно атомной массе металла. Навеску оксида цинка вычисляют по формуле

$$g_{ZnO} = 100 \cdot 0,025 \cdot 81,39/1000 = 0,4069 \text{ г.}$$

Рассчитанную навеску ZnO взвешивают в бюксе сначала на технических, а затем на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу (пользуясь воронкой) вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 1 М серной кислоты и после полного растворения навески раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатком оксида цинка взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу оксида цинка, перенесенного в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор используют для стандартизации раствора ЭДТА.

Расчет титриметрических характеристик раствора установочного вещества приведен в разд. 12.7.

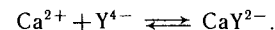
Выполнение определения. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют раствор аммиака (1:5) до появления белого осадка гидроксида цинка, а потом, до полного его растворения, 10 мл аммиачного буферного раствора, на кончике шпателя индикатора эриохромового черного Т и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования.

Расчет титриметрических характеристик ЭДТА проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 2. Определение кальция

Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии мурексида, эриохромового черного Т или другого индикатора.

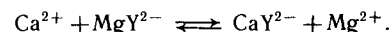
Реакция протекает по следующему уравнению:



Образующийся хелат обладает невысокой устойчивостью, $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,7$. Ионы водорода, выделяющиеся в процессе титрования, приводят к смещению равновесия данной реакции в сторону разрушения комплекса.

Из рис. 15.4 видно, что логарифм условной константы устойчивости комплекса CaY^{2-} сильно зависит от pH раствора. Так, при $pH = 4$ $\lg \beta_{CaY^{2-}}^{ycn} = 0,42$, при $pH = 8$ $\lg \beta_{CaY^{2-}}^{ycn} = 8,4$, а при $pH = 11$ $\lg \beta_{CaY^{2-}}^{ycn} = 10,62$, поэтому оптимальным pH для определения ионов кальция будет $pH = 11$.

При использовании металлоиндикаторов для фиксации конечной точки титрования необходимо учитывать устойчивость комплекса металлоиндикатора с титруемым металлом. Так, при титровании с эриохромовым черным Т изменение окраски в конечной точке титрования недостаточно четкое, что можно объяснить незначительной устойчивостью образующегося металлоиндикаторного комплекса. Например, при $pH = 8$ $\lg \beta_{CaInd}^{ycn} = 5,4 - 3,6 = 1,8$, при $pH = 11$ $\lg \beta_{CaInd}^{ycn} = 5,4 - 0,7 = 4,7$. При $pH = 8$ эриохромовый черный Т не может быть использован в качестве металлоиндикатора ввиду незначительной устойчивости металлоиндикаторного комплекса, а при $pH = 11$ титрование возможно. Для получения более резкого изменения окраски индикатора в конечной точке титрования к анализируемому раствору перед титрованием можно добавить небольшое количество комплексоната магния. Переход окраски индикатора в конечной точке титрования становится очень четким. При этом протекает реакция



Исчезает окраска комплекса магния с эриохромовым черным Т, и появляется окраска свободного индикатора.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Аммиачный буферный раствор с $pH = 10$.

Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100.

Раствор комплексоната магния, 0,025 М.

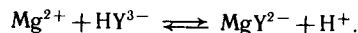
Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 1 мл раствора комплексоната магния, индикатора эриохромового черного Т на кончике шпателя и после полного раство-

рения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования.

Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 3. Определение магния

Комплексометрическое определение магния основано на прямом титровании ионов магния раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохромового черного Т:



Образующийся комплекс малоустойчив ($\lg \beta_{\text{MgY}} = 8,7$). Комплексометрически могут быть оттитрованы только те металлы, константы устойчивости которых больше 10^8 . Реакция комплексообразования ионов магния с ЭДТА идет сравнительно медленно. Условная константа устойчивости комплексоната магния, как и в случае комплексоната кальция, зависит от pH раствора (см. рис. 15.4). Оптимальным для титрования магния является $\text{pH} = 10$. При этом логарифм условной константы устойчивости комплексоната магния будет равен: $\lg \beta_{\text{MgY}} = 8,7 - 0,45 = 8,25$.

Увеличение pH раствора приводит к выпадению осадка гидроксида магния. Ввиду того что комплекс ионов магния с ЭДТА относится к неустойчивым комплексам, определению будут мешать почти все металлы, образующие комплексы с ЭДТА, однако они будут находиться в очень незначительных количествах, так как титрование проводят в щелочной среде. Металлы, ионы которых образуют с эриохромовым черным Т комплексы более устойчивые, чем магниевые, будут блокировать индикатор и мешать определению, например медь, никель, алюминий и железо. Для устранения их влияния вводят маскирующие реагенты.

При титровании ионов магния с эриохромовым черным Т в качестве индикатора переход окраски индикатора в конечной точке титрования очень четкий, что объясняется достаточной устойчивостью комплекса ионов магния с эриохромовым черным Т. Логарифм условной константы устойчивости магния с эриохромовым черным Т составляет: $\lg \beta_{\text{MgInd}}^{\text{ycl}} (\text{pH} = 10) = 7 - 1,6 = 5,4$, для кальция логарифм условной константы устойчивости с эриохромовым черным Т при $\text{pH} = 10$ составляет: $\lg \beta_{\text{CaInd}}^{\text{ycl}} = 3,8$.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

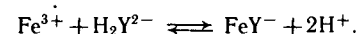
Аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 10$.

Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора, 10 мл, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, индикатора эриохромового черного Т на кончике шпателя и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 4. Определение железа

Определение железа(III) основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии салициловой или сульфосалициловой кислот, тайрона, роданидов, хромазуrola S, бензогидроксамовой кислоты. Реакция протекает по уравнению



Железо(III) образует с ЭДТА один из самых устойчивых комплексов, $\lg \beta_{\text{FeY}} = 25,16$. Высокое значение константы устойчивости комплексоната железа позволяет проводить титрование в кислых средах при $\text{pH} < 3$. Проводить титрование при $\text{pH} > 3$ нецелесообразно, так как образуется гидроксид железа, что увеличит погрешность определения. Наиболее удобно проводить титрование при $\text{pH} = 2,5$, при данной кислотности раствора логарифм условной константы устойчивости комплексоната железа равен $\lg \beta_{\text{FeY}}^{\text{ycl}} = 13,26$. Титрование железа возможно и при более низких значениях pH раствора (см. рис. 15.4), но при этом значительно возрастает коэффициент побочных реакций ЭДТА, что приводит к уменьшению условной константы устойчивости комплексоната железа.

Железо(II) также образует с ЭДТА комплекс, но устойчивость этого комплекса ($\lg \beta_{\text{FeIIY}} = 14,33$) значительно меньше устойчивости комплексоната железа(III). При $\text{pH} = 2,5$ железо(II) с ЭДТА не взаимодействует, поэтому перед титрованием его необходимо окислить до железа(III) нагреванием с HNO_3 или добавлением пероксида водорода. Определение в кислых средах более избирательно. Определению железа(III) не мешают Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . Однако металлы, взаимодействующие с ЭДТА

в кислых растворах, такие как Th^{IV} , V^{III} , In^{III} , Te^{I} , Sc^{III} и Hg^{2+} , мешают определению. Железо может быть отделено от мешающих ионов экстракцией его метилизобутилкетонотом. При комплексонометрическом титровании ионов железа (III) с индикаторами, изменяющими свою окраску при низких значениях pH, переход окраски индикатора не очень четкий из-за низкой интенсивности окраски индикатора ($\epsilon \approx 10^3$). Для увеличения скорости реакции комплексообразования титрование проводят при нагревании до 60 °С.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Сульфосалициловая кислота, 5%-й раствор.

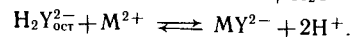
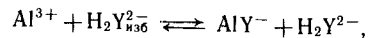
Ацетатный буферный раствор, pH=2,5.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, нагревают до 60 °С, добавляют 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой к желтой. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 5. Определение алюминия

Комплексонометрическое определение алюминия основано на обратном титровании избытка ЭДТА сульфатом цинка или свинца с использованием в качестве индикаторов ксиленолового оранжевого, пирокатехинового фиолетового, хромазурола S, 1,2-(пиридилазо)-2-нафтола. При этом протекают следующие реакции:



Алюминий образует с ЭДТА прочный комплекс, $\lg \beta_{\text{AlY}^-} = 16,13$. Однако в слабокислых растворах ионы алюминия присутствуют в виде кинетически инертных аква- и оксокомплексов. При $\text{pH} < 3$ образование гидроксокомплексов подавляется, но основная константа устойчивости очень мала, что делает невозможным титрование. Так, $\lg \beta_{\text{AlY}^-}^{\text{св}}$ ($\text{pH}=2$) = $16,1 - 13,5 = 2,6$, а при $\text{pH}=5$ $\lg \beta_{\text{AlY}^-}^{\text{св}} = 16,1 - 6,5 = 9,6$.

Увеличение pH раствора приводит к увеличению логарифма условной константы устойчивости комплексоната алюминия, но при $\text{pH}=5$ начинается гидролиз ионов алюминия,

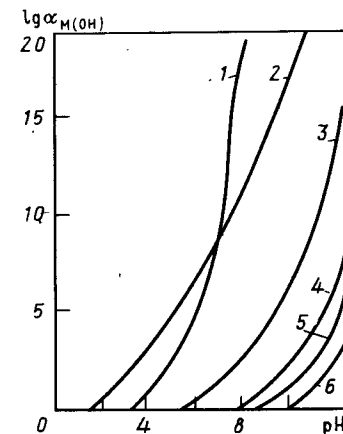


Рис. 15.10. Влияние pH раствора на коэффициенты побочных реакций образования гидроксо-комплексов некоторых металлов: 1 — алюминий; 2 — железо (III); 3 — свинец; 4 — марганец; 5 — магний; 6 — кальций

что опять же приводит к уменьшению логарифма условной константы устойчивости этого комплекса, что хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 15.10.

Реакция образования комплексоната алюминия протекает очень медленно. Так, период полуобмена молекулы воды в аквакомплексе алюминия составляет 7,5 с. Для увеличения скорости реакции растворы перед титрованием нагревают.

Определению алюминия не мешают Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{IV} , а также другие металлы, устойчивость комплексонатов которых меньше устойчивости комплексоната алюминия.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Раствор сульфата цинка, 0,025 М.

Раствор ацетата натрия, 0,2 М.

Хлороводородная кислота, 1 М.

Ксиленоловый оранжевый, смесь с нитратом калия в отношении 1:100.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл) добавляют 20 мл 0,025 М раствора ЭДТА, 2 мл 1 М раствора HCl , нагревают до кипения и оставляют на кипящей водяной бане на 10 мин. После охлаждения раствора устанивливают $\text{pH}=5$ добавлением 0,2 М раствора CH_3COONa , добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и после полного растворения индикатора титруют раствором сульфата цинка до изменения окраски раствора от желтой к красной. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Хорошие результаты получаются при титровании алюминия в присутствии индикатора ПАН.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Раствор ацетата аммония, 50%-й.

Раствор сульфата меди, 0,025 М.

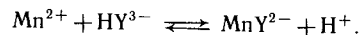
ПАН, 1%-й раствор.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл), добавляют 20 мл раствора ЭДТА, разбавляют водой до 100 мл, приливают 5 мл раствора ацетата аммония и нагревают на водяной бане до 70 °С. Через 1 мин прибавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора от желтой через зеленую до фиолетовой. Титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 6. Определение марганца

Комплексометрическое определение марганца основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т, пирокатехинового фиолетового, фтаleinкомплексона и мурексиды. Реакция комплексообразования протекает по уравнению



ЭДТА образует с марганцем устойчивый комплекс ($\lg \beta_{\text{MnY}^{2-}} = 14,04$). Титрование выполняют при $\text{pH} = 10$, так как в этом случае логарифм условной константы устойчивости комплексоната марганца наибольший и равен 13,55 [сравни с $\lg \beta_{\text{MnY}^{2-}}^{\text{св}} (\text{pH} = 8) = 11,7$]. Для предотвращения окисления Mn^{II} в качестве восстановителя используют гидроксилламин или аскорбиновую кислоту. При высоких концентрациях Mn^{II} возможно выпадение осадка гидроксида марганца; для предотвращения осаждения добавляют триэтанолламин, удерживающий марганец в растворе в виде малоустойчивого комплекса с триэтанолламином. При этом очень важно добавить аскорбиновую кислоту, так как иначе Mn^{II} окислится до Mn^{III} и образуется комплекс Mn^{III} с триэтанолламином, который комплексометрически не титруется. При этом Mn^{II} можно титровать в присутствии железа и алюминия.

Определению марганца мешают щелочноземельные металлы и магний, часто сопутствующие ему в промышленных и природных объектах. Кальций и магний могут быть замаскированы с помощью фторид-ионов. Для отделения марганца от щелочноземельных металлов и магния может быть использован тиоацетамид.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 10$.

Раствор триэтанолламина, 25%-й.

Аскорбиновая кислота.

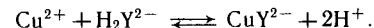
Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100.

Выполнение определения. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл) добавляют 2 мл триэтанолламина, аскорбиновую кислоту на кончике шпателя и аммиачный буферный раствор до установления $\text{pH} = 10$. На кончике шпателя прибавляют индикатор эриохромовый черный Т и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красной к синей. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчеты проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 7. Определение меди(II)

Определение меди основано на прямом титровании ее раствором ЭДТА, приводящем к образованию устойчивого комплекса, $\lg \beta_{\text{CuY}^{2-}} = 18,8$. Комплексообразование протекает по уравнению



В качестве индикаторов при комплексометрическом определении ионов меди используют мурексид, хромазурол S, пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), ПАН, ПАР. При титровании с мурексидом или пирокатехиновым фиолетовым большое значение имеет концентрация аммиака в растворе, так как титрование проводят в среде аммиачного буферного раствора. Увеличение концентрации аммиака приводит к образованию аммиачного комплекса (см. рис. 15.6), и, как следствие этого, происходит разрушение металлоиндикаторного комплекса как менее устойчивого. Например, логарифм условной константы устойчивости комплекса меди с пирокатехиновым фиолетовым при $\text{pH} = 7$ равен 8,7, а устойчивость аммиаката меди значи-

тельно больше — логарифм константы устойчивости аммиаката меди равен 12,0. Наиболее резкое изменение окраски раствора наблюдается при $pH=7-8$. Избирательность определения в этом случае мала.

При титровании в присутствии ПАР или ПАН используют слабокислую среду, что позволяет повысить избирательность определения. Все металлы, константы устойчивости которых с ЭДТА меньше 10^{11} , не мешают определению. Оптимальным для комплексонометрического определения меди с ПАР или ПАН будет $pH=5$. При этом $lg\beta_{CuY^{2-}}^{усл} = 18,8-6,5 = 12,3$; $lg\beta_{Cu_{ПАН}}^{усл} = 16-7,2 = 8,8$ (для сравнения $lg\beta_{Cu_{ПКФ}}^{усл} = 3,6$).

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

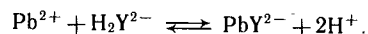
ПАН, 1%-й раствор.

Ацетатный буферный раствор, $pH=5$.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, полученный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора 10 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора и нагревают до $70-80^\circ C$. В горячий раствор добавляют 5 капель индикатора ПАН и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от фиолетовой к зеленой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования. Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

Работа 8. Определение свинца

Комплексонометрическое определение свинца основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии индикаторов эриохромового черного Т, ксиленолового оранжевого (КО), пирокатехинового фиолетового. Комплексообразование протекает по уравнению



Свинец образует с ЭДТА достаточно устойчивый комплекс, $lg\beta_{PbY^{2-}} = 18,0$. Лучшими условиями для определения свинца будут слабокислые растворы с $pH=5-6$ в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. При этом условная константа комплексообразования комплексоната свинца $lg\beta_{PbY^{2-}}^{усл} = 9,6$, а условная константа устойчивости металлоиндикаторного комплекса при $pH=5$ будет $lg\beta_{Pb_{КО}}^{усл} = 7,0$, что обеспечивает достаточно четкий переход окраски от красной к желтой. В качестве буферного раствора можно использовать ацетатный буфер, но концентрация ацетат-ионов

при этом должна быть небольшой, так как при увеличении концентрации ацетат-ионов переход окраски значительно растягивается. Лучше использовать уротропиновый буфер.

Титрование в кислой среде отличается большой избирательностью, щелочноземельные металлы и магний не мешают определению. Однако большое значение имеет определение свинца в щелочной среде при $pH=10$ с индикатором эриохромовым черным Т. Определение ведут в присутствии тартрат-ионов, являющихся комплексообразующим реагентом и предотвращающих осаждение гидроксида свинца $Pb(OH)_2$. При титровании следует избегать большого избытка тартрат-ионов, так как при этом значительно уменьшается условная константа устойчивости комплексоната свинца ($lg\beta_{PbY^{2-}}^{усл} = 12,7$). Определению мешают Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{III} , Fe^{III} , щелочноземельные металлы и магний. Мешающее влияние Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} может быть устранено введением в раствор цианид-ионов Mn^{2+} , Al^{III} , Fe^{3+} — введением в раствор триэаноламина. Свинец может быть отделен от сопутствующих ионов осаждением в виде $PbSO_4$.

Реактивы

Раствор ЭДТА, 0,025 М.

Ацетатный буферный раствор, $pH=5$.

Ксиленоловый оранжевый, смесь с нитратом калия в отношении 1:100.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10 мл) добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и после полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красно-фиолетовой до желтой. Титрование повторяют несколько раз до получения не менее трех сходящихся результатов.

Расчет количества определяемого вещества проводят по формулам, приведенным в разд. 12.7.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем сущность метода комплексонометрического титрования?
2. Какими свойствами обладает ЭДТА? Приведите графическую формулу ЭДТА.
3. Какие формы ионного состояния ЭДТА присутствуют в растворе в интервалах $pH=3-6$; $6-10$ и 10 ? Напишите реакции комплексообразования ионов металлов с ЭДТА при различных значениях pH .

4. Что называют дентатностью лиганда? Какова дентатность ЭДТА как лиганда?
5. Хелатный эффект. Свойства хелатов и их применение в аналитической химии.
6. В чем аналитическое преимущество реакции комплексообразования ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} с ЭДТА по сравнению с NH_3 ?
7. Приведите графические формулы комплексонов Mg^{2+} , Fe^{3+} , Th^{IV} . Какова стехиометрия взаимодействия разнозарядных ионов металлов с ЭДТА? Чему равен l моль эквивалента ЭДТА при титровании солей MgCl_2 , FeCl_3 раствором ЭДТА?
8. Напишите выражение концентрационной и условной констант устойчивости комплексов CaY^{2-} , AlY^- , ThY .
9. Влияние каких процессов учитывает условная константа устойчивости?
10. Какое практическое значение имеет условная константа устойчивости комплексонов?
11. Рассчитайте $\beta_{\text{CaY}^{2-}}^{\text{усл}}$ и объясните, почему титрование ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА проводят при $\text{pH}=10$, а не в кислой среде?
12. Почему ионы трехвалентных металлов титруют раствором ЭДТА в кислой среде, а щелочноземельных — в щелочной?
13. Какие факторы влияют на выбор оптимальных условий комплексонометрического титрования?
14. Почему комплексонометрическое титрование проводят в присутствии буферного раствора?
15. Как можно предотвратить образование гидроксидов ионов металлов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} при их титровании раствором ЭДТА в щелочной среде?
16. В каких координатах строят кривые комплексонометрического титрования?
17. Какие факторы влияют на скачок комплексонометрического титрования?
18. Назовите способы определения конечной точки титрования.
19. Какие соединения называют металлоиндикаторами (pM-индикаторами)? Напишите графические формулы эриохромового черного Т и ксиленолового оранжевого.
20. Каким требованиям должны удовлетворять металлоиндикаторы?
21. Напишите уравнения химических реакций, происходящих при титровании ионов Ca^{2+} раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т до начала титрования, в промежуточных точках до ТЭ, в ТЭ.
22. Сформулируйте правило выбора металлоиндикатора.

Интервал pH изменения окраски металлоиндикатора на примере эриохромового черного Т.

23. В каких случаях применяют способы прямого, обратного титрования и титрования заместителя? Приведите примеры и схему расчета.

24. Как проводят комплексонометрическое определение анионов SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ?

25. Как повысить селективность комплексонометрического титрования?

26. Как проводят раздельное комплексонометрическое определение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в смеси?

27. Как можно устранить мешающее действие ионов Fe^{3+} при определении общей жесткости воды?

28. Предложите способ комплексонометрического определения ионов Mg^{2+} в присутствии Ni^{2+} , Zn^{2+} , ионов Fe^{3+} в присутствии Cr^{3+} , ионов Al^{3+} в присутствии Cu^{2+} .

29. Рассчитайте навеску металлического цинка для установления характеристик ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на ее титрование после растворения расходовалось 10,00 мл 0,0505 М раствора ЭДТА.

Ответ: 0,0330 г.

30. Из навески 1,200 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилит избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 10,00 мл 0,1000 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 8,00 мл 0,05105 М раствора ZnSO_4 . Рассчитайте процентное содержание хромат-ионов в образце.

Ответ: 23,27%.

31. К раствору хлорида алюминия в присутствии ацетатного буферного раствора прилито 25,00 мл 0,1000 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 12,50 мл 0,0500 М раствора ZnSO_4 с индикатором ксиленоловым оранжевым. Рассчитайте содержание хлорида алюминия в растворе в граммах.

Ответ: 0,2503 г.

32. Рассчитайте $\lg \beta^{\text{усл}}$ комплекса CdY^{2-} при $\text{pH}=9,00$ в среде аммиачного буферного раствора, $\lg \alpha_{\text{Cd, NH}_3} = 3,4$.

Ответ: 11,82.

33. Рассчитайте логарифм условных констант устойчивости комплексонов MgY^{2-} при $\text{pH}=5,00$; 8,00; 11,00. Для решения задачи пользуйтесь данными в приведенных ранее таблицах.

Ответ: 2,19; 4,69; 8,62.

34. Рассчитайте минимальное значение pH, при котором возможно комплексонометрическое определение Zn^{2+} , Ca^{2+} .

Для решения задачи пользуйтесь данными в приведенных ранее таблицах.

Ответ: pH 3; 7.

35. Вычислите процентное содержание CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,0000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 100 мл, на титрование 20 мл для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} затратили 19,25 мл 0,05140 М раствора ЭДТА, а на титрование Ca^{2+} израсходовали 6,26 мл раствора ЭДТА.

Ответ: CaCO_3 — 16,0%; MgCO_3 — 28,1%.

36. Из навески 0,8500 г сплава, содержащего цинк и медь, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование цинка и меди в 10,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. В другой порции раствора объемом 20,00 мл замаскировали медь и на титрование цинка израсходовали 10,80 мл того же раствора ЭДТА. Рассчитайте процентное содержание меди и цинка в сплаве.

Ответ: Cu — 58,82%; Zn — 15,30%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975, 531 с.
Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975, 531 с.
Бишоп Э. Индикаторы. Т. 1 и 2. М.: Мир, 1976, 943 с.
Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988, 544 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ *

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$

* Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

Продолжение прилож. 1

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$1 \cdot 10^{-32}$	CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	MnNH ₄ PO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,9 \cdot 10^{-13}$
CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-36}$
CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$	Mn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-56}$
Co(OH) ₂ (голубая)	$6,3 \cdot 10^{-15}$	MnS (телесного цвета)	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Co(OH) ₂ (розовая, свежесажденная)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	MnS (зеленый)	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Co(OH) ₂ (розовая, после старения)	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ (диметилглиоксимат)	$2,3 \cdot 10^{-25}$
Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
CoS, α	$4,0 \cdot 10^{-21}$	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$
CoS, β	$2,0 \cdot 10^{-25}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-21}$	(свежесажденная)	
CrPO ₄ (фиолетовый)	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Ni(OH) ₂ (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-18}$
CrPO ₄ (зеленый)	$2,0 \cdot 10^{-23}$	NiS, α	$3,2 \cdot 10^{-19}$
CuCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-10}$	NiS, β	$1,0 \cdot 10^{-24}$
CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	NiS, γ	$2,0 \cdot 10^{-26}$
CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-20}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахит)	$1,7 \cdot 10^{-34}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻)	
FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	(красный)	$5,0 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ⁻)	$8,0 \cdot 10^{-16}$	(желтый)	$7,9 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (свежесажденная)	$6,3 \cdot 10^{-38}$	Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	$3,5 \cdot 10^{-46}$
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-39}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
MnC ₂ O ₄	$6,0 \cdot 10^{-6}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
		Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
		SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
		ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
		ZnC ₂ O ₄	$2,75 \cdot 10^{-8}$
		Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,2 \cdot 10^{-17}$
		Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
		ZnS, α	$1,6 \cdot 10^{-24}$
		ZnS, β	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Окислительно-восстановительная система	E^0 , В
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
$Ce(OH)_2^{2+} + 2H^+ + e^- = Ce^{3+} + 2H_2O$	1,73
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	1,48
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	1,45
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,39
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- = N_2O + 3H_2O$	1,30
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1,19
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,09
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	1,08
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	1,00
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- = 2VO^{2+} + 3H_2O$	0,96
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	0,77
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2OH^-$	0,76
$SbO_2^- + 2H^+ + 2e^- = SbO^+ + H_2O$	0,72
$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,70
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,56
$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- = IO^- + 4OH^-$	0,56
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0,54
$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	0,49
$2BrO^- + 2H_2O + 2e^- = Br_2 + 4OH^-$	0,45
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,36
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$CrO_4^{2-} + 2H^+ + 3e^- = CrO_3^{3-} + H_2O$	0,36
$SbO_3^- + 2H^+ + 2e^- = SbO_2^- + H_2O$	0,35
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	0,30
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	0,27
$N_2 + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+$	0,27
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	0,26
$CO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HCO_2^- + H_2O$	0,23
$CO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^- = CH_3OH + 2H_2O$	0,21
$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ = SO_3^{2-} + H_2O$	0,20
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,17
$HCO_2^- + 3H^+ + 2e^- = HCON + H_2O$	0,17

* Справочник химика. 2-е изд. М.: Химия, 1964, т. 3.

Окислительно-восстановительная система	E^0 , В
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,17
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
$Sn^{IV} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$[SnCl_6]^{2-} + 2e^- = Sn^{2+} + 6Cl^-$	0,15
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	0,10
$N_2 + 6H^+ + 6e^- = 2NH_3$	0,06
$H_2CO_3 + 6H^+ + 6e^- = CH_3OH + 2H_2O$	0,04
$UO_2^{2+} + 2H_2O + 2e^- = U(OH)_4$	0,04
$HCOOH + 2H^+ + 2e^- = HCON + H_2O$	0,01
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$	-0,01
$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	-0,37
$2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4 + 2H_2O$	-0,39
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,41
$2S + 2e^- = S_2^{2-}$	-0,48
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,83
$HCOO^- + 2H_2O + 2e^- = HCON + 3OH^-$	-1,14
$N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,15
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Логарифмы ступенчатых (K_i) и общих констант устойчивости (β_n) некоторых комплексов ионов металлов с различными лигандами *

Лиганд	Ион металла	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Аммиак NH ₃	Ag ⁺	3,37	3,84				
	Cd ²⁺	2,65	2,10	1,44	0,93	-0,32	-1,66
	Co ²⁺	1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	-0,74
	Co ³⁺	7,3	6,7	6,1	5,6	5,05	4,41
	Cu ⁺	5,93	4,93				
	Cu ²⁺	4,31	3,67	3,04	2,30	-0,46	
	Hg ²⁺	8,8	8,7	1,50	0,78		
Гидроксид OH ⁻	Ni ²⁺	2,36	1,90	1,55	1,23	0,85	0,42
	Zn ²⁺	2,18	2,25	2,31	1,96		
	Al ³⁺	8,98			32,43	(β_4)	
	Bi ³⁺	12,42					
	Cd ²⁺	6,38					
	Co ²⁺	2,80					
Cu ²⁺	6,66						
Fe ²⁺	4,5						
Fe ³⁺	10,95	10,74					

Лиганд	Ион металла	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₅	lg K ₆
Фторид F ⁻	Hg ²⁺	10,77					
	Ni ²⁺	3,08					
	Pb ²⁺	6,9		13,95			
	Zn ²⁺	4,34		(β ₃) 14,23	1,26		
	Al ³⁺	6,13	5,02	(β ₃) 3,85	2,74	1,63	0,47
Хлорид Cl ⁻	Ce ³⁺	3,99					
	Fe ³⁺	5,17	3,92	2,91			
	Bi ³⁺	2,43	2,00	1,35	0,43		
	Cd ²⁺	2,00	0,70	-0,59		0,48	
	Cu ⁺		4,94				
Бромид Br ⁻	Fe ³⁺	1,48	0,65	-1,0			
	Hg ²⁺	6,74	6,48	0,95	1,05		
	Pb ²⁺	1,10	1,16	-0,40	-1,05		
	Bi ³⁺	4,30	1,25	0,32			
	Cd ²⁺	2,23	0,77	-0,17	0,10		
Иодид I ⁻	Hg ²⁺	8,94	7,94	2,27	1,75		
	Pb ²⁺	1,65	0,75	0,88	0,22		
	Zn ²⁺	0,22	-0,32	-0,64	-0,26		
	Bi ³⁺						
	Cd ²⁺	2,10	1,33	1,06	0,92	19,4	
Цианид CN ⁻	Cu ⁺		8,85			(β ₆)	
	Hg ²⁺	12,87	(β ₂) 10,95	3,67	2,37		
	Pb ²⁺	1,26	1,54	0,62	0,50		
	Ag ⁺		19,85				
	Cd ²⁺	5,48	(β ₂) 5,14	4,56	3,58	19,09	
Тиоцианат SCN ⁻	Co ²⁺					(β ₆)	
	Cu ⁺		24,0	4,59	1,70		
	Hg ²⁺	18,00	(β ₂) 16,70	3,83	2,98		
	Ni ²⁺				30,3		
	Zn ²⁺				(β ₄) 16,72		
Тиосульфат S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺		8,39	1,23	0,28		
	Cu ⁺		(β ₂) 11,00	-0,10	-0,42		
	Fe ³⁺	2,14	(β ₂) 1,31				
	Hg ²⁺		17,26	2,71	1,72		
			(β ₂)				

Лиганд	Ион металла	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₅	lg K ₆
Ацетат CH ₃ COO ⁻	Hg ²⁺		20,27	2,40	1,35		
	Pb ²⁺	2,56	(β ₂) 2,32	1,46	-0,09		
	Ag ⁺	0,73	-0,09				
	Cd ²⁺	1,30	0,98	0,14	-0,42		
	Cu ²⁺	1,79	1,15				
Нитрило- триацетат (NTA) N(CH ₂ COO) ₃ ⁻	Hg ²⁺		8,43	(β ₂) 0,61			
	Pb ²⁺	2,19	0,72				
	Va ²⁺	6,41					
	Ca ²⁺	8,17	3,43				
	Cd ²⁺	9,54	5,7				
Оксалат C ₂ O ₄ ²⁻	Co ²⁺	10,6	3,9				
	Cu ²⁺	12,68					
	Fe ²⁺	8,83					
	Fe ³⁺	15,87	8,45				
	Mg ²⁺	7,00					
8-Гидрок- сихниолят (оксинат)	Mn ²⁺	7,44	3,7				
	Ni ²⁺	11,26	4,7				
	Pb ²⁺	11,39					
	Sr ²⁺	6,73					
	Zn ²⁺	10,67	3,0				
Этилен- диамин	Al ³⁺		13(β ₂)	3,3			
	Cd ²⁺	4,00	1,77				
	Co ²⁺	4,79	1,91				
	Cu ²⁺	6,19	4,04				
	Fe ²⁺		4,52	0,70			
Этилен- диамин	Fe ³⁺	9,4	6,80	4			
	Mg ²⁺		4,38				
			(β ₂)				
	Mn ²⁺	3,82	1,43				
	Ni ²⁺	5,16	1,35				
Этилен- диамин	Pb ²⁺		6,54				
	Zn ²⁺	5,00	(β ₂) 2,36				
	Cd ²⁺	9,43	7,68				
	Ce ³⁺	9,15	7,98				
	Co ²⁺	10,55	9,11				
Этилен- диамин	Cu ²⁺	13,49	12,73				
	Fe ²⁺	9,83	9,01				
	Fe ³⁺			38,00			
	Mg ²⁺	6,38	5,43	(β ₃)			
	Mn ²⁺	8,28	7,17				
Этилен- диамин	Ni ²⁺	11,44	9,94				
	Pb ²⁺	10,61	8,09				
	UO ₂ ²⁺	11,25	9,64				
	Zn ²⁺	9,96	8,90				
	Ag ⁺	4,70	3,00				
Этилен- диамин	Cd ²⁺	5,63	4,59	2,07			

Лиганд	Ион металла	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₅	lg K ₆
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Co ²⁺	5,93	4,73	3,30			
	Co ³⁺	18,7	16,2	13,81			
	Cu ⁺		10,8				
			(β ₂)				
	Cu ²⁺	10,75	9,28				
	Fe ²⁺	4,28	3,25	1,99			
	Hg ²⁺	14,3	9,0				
	Ni ²⁺	7,72	6,36	4,33			
	Zn ²⁺	5,77	5,06	3,28			
Этилен-диамин-тетраацетат (ЭДТА) (-OOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COO ⁻) ₂		lg β _{MY} **					
	Al ³⁺	16,1					
	Bi ³⁺	22,8					
	Th ⁴⁺	23,2					
	Fe ³⁺	25,1					
	La ³⁺	15,4					
	Ca ²⁺	10,7					
	Co ²⁺	16,3					
	Cu ²⁺	18,8					
	Mg ²⁺	8,7					
	Mn ²⁺	14,0					
	Ni ²⁺	18,6					
	Pb ²⁺	18,0					
	Zn ²⁺	16,5					
	Ba ²⁺	7,8					
	Cd ²⁺	16,5					
	Fe ²⁺	14,3					
	Hg ²⁺	21,8					
	Ag ⁺	7,3					
Sr ²⁺	8,6						

* Значения констант даны при 25 °С и ионной силе, равной нулю.
Петерс Д. и др. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М.: Химия, 1978.

** Значения констант даны при 20 °С и ионной силе, равной 0,1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Версии программ для выполнения типовых расчетов на микрокалькуляторах (МК)

Приведенные программы рассчитаны на использование микрокалькуляторов типов «Электроника-БЗ-34, МК-52, МК-54, МК-56, МК-61» и их аналогов. Правила работы на них описаны в соответствующих инструкциях и здесь не приводятся. После набора программы перед выполнением расчетов необходимо проверить правильность занесения этой программы в память МК по специальным тестам.

Программа «Стандартизация»

Позволяет по результатам титрования аликвотных частей раствора первичного стандарта (установочного вещества) рассчитывать молярную концентрацию эквивалента раствора титранта $C(1/\theta_B V)$ и его титр T_B . Для получения правильных результатов расчета с $C(1/\theta_B V)$ и T_B выполняются по аналогичным параметрам раствора первичного стандарта каждый. Если результаты расчетов с $(1/\theta_B V)$ и T_B двумя способами различаются более чем на 0,1%, индицируется символ «ЕГГОГ» (искаженное ERROR) что свидетельствует о погрешностях в расчетах. В этом случае следует проверить все используемые для выполнения расчетов исходные цифры и повторить все расчеты вновь.

Расчетные формулы — см. гл. 12.

Обозначения:

$m_{ст}$ — масса навески первичного стандарта, г;

V_k — вместимость мерной колбы, мл;

$C(1/\theta_{ст})$, $C(1/\theta_B V)$ — молярные концентрации эквивалента первичного стандарта и титранта, (моль экв)/л;

$V_{ст}$ — объем аликвотной части раствора первичного стандарта, мл;

V_B — расход титранта, мл;

$T_{ст}$, T_B — титры раствора первичного стандарта и титранта.

Программа «Стандартизация»

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	x → ПО	40	51	×	12
01	С/П	50	52	x → ПС	4[
02	x → П1	41	53	П → xA	6—
03	С/П	50	54	П → xC	6[
04	x → П2	42	55	П → xA	6—
05	С/П	50	56	ПП	53
06	x → П3	43	57	73	73
07	С/П	50	58	П → xA	6—
08	x → П4	44	59	С/П	50
09	С/П	50	60	П → xC	6[
10	x → П7	47	61	С/П	50
11	П → x0	60	62	П → xB	6L
12	П → x3	63	63	П → xD	6Г
13	÷	13	64	П → xB	6L
14	x → П8	48	65	ПП	53
15	С/П	50	66	73	73
16	П → x1	61	67	П → xB	6L
17	×	12	68	С/П	50
18	В↑	ОЕ	69	П → xD	6Г
19	3	03	70	С/П	ОГ
20	F10 ^x	15	71	C _x	ОГ
21	÷	13	72	В/О	52
22	x → П9	49	73	—	11
23	С/П	50	74	Fx ²	22
24	П → x4	64	75	F√x	21
25	П → x7	67	76	↔	14
26	÷	13	77	3	03
27	×	12	78	F10 ^x	15
28	x → ПА	4—	79	÷	13
29	П → x2	62	80	—	11
30	×	12	81	Fx < 0	5[
31	В↑	ОЕ	82	84	84
32	3	03	83	F√x	21
33	F10 ^x	15	84	С/П	50
34	÷	13	85	В/О	52
35	x → ПВ	4L			
36	П → x8	68			
37	П → x1	61			
38	÷	13			
39	П → x4	64			
40	×	12			
41	П → x7	67			
42	÷	13			
43	В↑	ОЕ			
44	П → x2	62			
45	×	12			
46	x → ПD	4Г			
47	÷	14			
48	В↑	ОЕ			
49	3	03			
50	F10 ^x	15			

Регистры:

- 0 — m_{ст}
- 1 — M(1/φ_{ст})
- 2 — M(1/φ_B)
- 3 — V_к
- 4 — V_{ст}
- 7 — V_B
- 8 — T_{ст}
- 9 — C(1/φ_{ст})
- A — C(1/φ_B) по C(1/φ_{ст})
- B — T_B по C(1/φ_{ст})
- C — C(1/φ_B) по T_{ст}
- D — T_B по T_{ст}

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		В/О	
2. Занести значения исходных параметров	m _{ст} M(1/φ _{ст}) M(1/φ _B)	С/П С/П С/П	m _{ст} M(1/φ _{ст}) M(1/φ _B)
	V _к	С/П	V _к
	V _{ст}	С/П	V _{ст}
3. Вычислить значения искомых параметров	V _B	С/П С/П С/П	V _B T _{ст} (рег. X, 8) C(1/φ _{ст}) (рег. X, 9) C(1/φ _B) по C(1/φ _{ст}) (рег. X, A) C(1/φ _B) по T _{ст} (рег. X, C) T _B по C(1/φ _{ст}) (рег. X, B) T _B по T _{ст} (рег. X, D)
4. Вычисление характеристик титранта по новому расходу	V _B	БП 10 С/П	см. п. 3
5. Вычисление характеристик титранта в другой титриметрической системе		С/П, далее п. 2	0

Пример:

Ввод: В/О 1 С/П 1000 С/П 1 С/П 1000 С/П 1 С/П 1000 С/П
 Ответ: 1.— 03
 Ввод: С/П
 Ответ: 1.— 03
 Ввод: С/П
 Ответ: ЕГГОГ
 Ввод: С/П
 Ответ: 1.— 06
 Ввод: С/П
 Ответ: 1.— 06
 Ввод: С/П
 Ответ: ЕГГОГ
 Ввод: С/П
 Ответ: 1.— 09
 Ввод: С/П
 Ответ: 1.— 09.

Позволяет рассчитывать результаты титриметрических определений, выполненных методами прямого, обратного и косвенного титрования в вариантах пипетирования и метода отдельных навесок. Результаты расчетов по титру и молярной концентрации эквивалента титранта индицируются с указанием четырех знаков после запятой. При необходимости другое число индицируемых знаков может быть введено в программу по адресам № 51, 57. При выполнении серии расчетов программа обеспечивает расчет среднего арифметического, доверительного интервала и относительно стандартного отклонения.

Расчетные формулы и обозначения — см. гл. 12, разд. 12.4.

При расчете результатов обратного титрования вместо расхода титранта V_B вводят разность объемов титранта, израсходованного на оттитровывание аликвотной части раствора вспомогательного реагента V_B^* и его остатка (после реакции с аликвотной частью раствора определяемого вещества) V_B' , т. е. $V_B^* - V_B'$.

При вычислении результатов определений методом пипетирования в расчетах полагать $V_K = V_A = 1$. Значения критерия Стьюдента $t(P, f)$ берут из таблицы.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00		05	50	$x \rightarrow$ П2	42
01	$x \rightarrow$ П4	44	51	4	04
02	7	07	52	$F10^x$	15
03	$x \rightarrow$ ПО	40	53	\times	12
04	C/П	50	54	$x \rightarrow$ ПD	4Г
05	$Kx \rightarrow$ П4	L4	55	$KП \rightarrow$ xD	LГ
06	FLO	5Г	56	$П \rightarrow$ xD	6Г
07	04	04	57	4	4
08	C/П	50	58	$F10^x$	15
09	$П \rightarrow$ x6	66	59	\div	13
10	$П \rightarrow$ xA	6—	60	C/П	50
11	$П \rightarrow$ xB	6L	61	B/O	52
12	\div	13	62	$П \rightarrow$ x1	61
13	\times	12	63	$П \rightarrow$ x3	63
14	\times	12	64	Fx^2	22
15	$x \rightarrow$ П2	42	65	$П \rightarrow$ x5	65
16	$П \rightarrow$ x9	69	66	\div	13
17	$П \rightarrow$ x7	67	67	—	11
18	\div	13	68	$П \rightarrow$ x5	65
19	\times	12	69	1	1
20	ПП	53	70	—	11
21	51	51	71	\div	13
22	$П \rightarrow$ x2	62	72	$F\sqrt{\quad}$	21
23	$П \rightarrow$ x8	68	73	$x \rightarrow$ П1	41
24	\times	12	74	$П \rightarrow$ xC	61
25	3	03	75	$П \rightarrow$ x5	65
26	$F10^x$	15	76	$F\sqrt{\quad}$	21
27	\div	13	77	\div	13
28	$x \rightarrow$ П2	42	78	\times	12
29	$П \rightarrow$ x3	63	79	ПП	53
30	+	10	80	51	51
31	$x \rightarrow$ П3	43	81	$П \rightarrow$ x1	61
32	$П \rightarrow$ x2	62	82	$П \rightarrow$ x2	62
33	ПП	53	83	\div	13
34	51	51	84	ПП	53
35	$П \rightarrow$ x2	62	85	51	51
36	Fx^2	22	86	$П \rightarrow$ x2	62
37	$П \rightarrow$ x1	61	87	\leftrightarrow	14
38	+	10	88	\div	13
39	$x \rightarrow$ П1	41	89	2	02
40	$KП \rightarrow$ x5	Г5	90	$F10^x$	15
41	$П \rightarrow$ x5	65	91	\times	12
42	C/П	50	92	ПП	53
43	$П \rightarrow$ x3	63	93	51	51
44	$П \rightarrow$ x5	65	94	C _x	ОГ
45	\div	13	95	$x \rightarrow$ П1	41
46	ПП	53	96	$x \rightarrow$ П3	43
47	51	51	97	$x \rightarrow$ П5	45
48	БП	51	98	B/O	52
49	09	09			

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
-------	---------	-----	-------	---------	-----

Регистры:

- X, 1 — g_A по C(1/φ_BV)
- X — g_A по T_B
- X, 2 — \bar{g}_A
- 6 — M(1/φ_AA)
- 7 — M(1/φ_BB)
- 8 — C(1/φ_BB)
- 9 — T_B
- A — V_к
- B — V_A
- C — t(P; f) (критерий Стьюдента)

Иструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		В/О С/П	7
2. Занести значения исходных параметров	M(1/φ _A A)	С/П	M(1/φ _A A)
	M(1/φ _B B)	С/П	M(1/φ _B B)
	c(1/φ _B V)	С/П	c(1/φ _B B)
	T _B	С/П	T _B
	V _к	С/П	V _к
	V _B	С/П	V _B
3. Ввести в регистр X значение расхода титранта. Вычислить значения искомым величин	t(P, f)	С/П	t(P, f)
	V _B или (V _B [*] - V _B)		V _B или (V _B [*] - V _B)
		С/П	g _A (по T _B)
		С/П	g _A (по C(1/φ _B B))
		С/П	$\frac{n}{\bar{g}_A}$
4. Вычисление результатов титрования по новому расходу титранта	m _{нав} ²⁾	БП86 С/П	%-ное содержание
	V _B или (V _B [*] - V _B)	БП09 С/П далее по п. 3	V _B или (V _B [*] - V _B) см. п. 3
5. Вычисление доверительного интервала и относительного стандартного отклонения	\bar{g}_A	БП62 С/П	± δ ³⁾
6. Вычисление результатов титрования в другой титриметрической системе	С/П	S ⁴⁾	
7. Далее п. 2	С/П	7	

Примечания: 1) число параллельных определений; 2 — навеска объекта анализа; 3) доверительный интервал; 4) относительное стандартное отклонение.

Пример

Ввод: В/О С/П 1 С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П 5 С/П 6 С/П 7 С/П 1 С/П

Ответ: 1,6666

Ввод: С/П

Ответ: 2,5—03

Ввод: С/П

Ответ: 1

Ввод: С/П

Ответ: 2,5—03

Ввод: С/П

Ответ: 2,5—03

Ввод: 2 БП 09 С/П

Ответ: 3,3333

Ввод: С/П

Ответ: 5—03

Ввод: С/П

Ответ: 2

Ввод: С/П

Ответ: 3,7—03

Выполнить команду БП 62 С/П

Ответ: 8,7—03

Ввод: С/П

Ответ: 3,535—01

Выполнить команду 1 С/П

Ответ: 5—01

Программа «Дисперсия»

При выполнении расчета по оценке значимости в расхождении дисперсий двух серий аналитических определений, двух средних арифметических, значений критерия Стьюдента и других статистических расчетов необходимы дисперсии относительно среднего S_{n-1}^2 и истинного S_n^2 , которые могут быть рассчитаны по приведенной программе.

Программа

Адрес	Команда	Код
00	C_x	ОГ
01	$x \rightarrow$ ПО	40
02	$x \rightarrow$ П1	41
03	$x \rightarrow$ П4	44
04	C/П	50
05	Fx^2	22
06	Fbx	0
07	$\Pi \rightarrow xO$	60
08	+	10
09	$x \rightarrow$ ПО	40
10	\leftrightarrow	14
11	$\Pi \rightarrow x1$	61
12	+	10
13	$x \rightarrow$ П1	41
14	КП $\rightarrow x4$	Г4
15	$\Pi \rightarrow xO$	60
16	$\Pi \rightarrow x4$	64
17	БП	51
18	04	04
19	\div	13
20	$x \rightarrow$ ПО	40
21	C/П	50
22	$\Pi \rightarrow x1$	61
23	$\Pi \rightarrow x4$	64
24	\div	13
25	$\Pi \rightarrow xO$	60
26	Fx^2	22
27	-	11
28	$x \rightarrow$ П1	41
29	C/П	50
30	$\Pi \rightarrow x4$	64

Продолжение

Адрес	Команда	Код
31	\times	12
32	$\Pi \rightarrow x4$	64
33	1	01
34	-	11
35	\div	13
36	$x \rightarrow$ П2	42
37	C/П	50

Регистры:

- 0 $\sum g; \bar{g}$
- 1 $\sum g^2; S_n^2$
- 2 S_{n-1}^2

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команду	Результат
1. Ввести программу			
2. Очистить сумматоры		В/О C/П	0
3. Записать g_i	g_i	C/П	$\frac{i}{g}$
4. Вычислить \bar{g}		БП 19 C/П	$\frac{g}{S_n^2}$
5. Вычислить S_n^2		C/П	S_n^2
6. Вычислить S_{n-1}^2		C/П	S_{n-1}^2

Пример:

$$g_i = 5, 4, 3, 2, 1$$

Ответ:

$$g = 3, S_n^2 = 2, S_{n-1}^2 = 2,5$$

Примечание: Подробнее см. Дьяконов В. П. Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. — М.: Наука, 1985.

Учебное пособие

ПЕТРУХИН Олег Митрофанович, ВЛАСОВА Евгения Григорьевна, ЖУКОВ Александр Федорович, КОЛОСОВА Идея Фоминична, КОМАРОВА Капитолина Александровна, КУЗНЕЦОВ Владимир Витальевич, КУЗНЕЦОВА Лидия Борисовна, КУЧКАРЕВ Евгений Ахмерович, МЕДВЕДЕВА Лидия Николаевна, ОГАНЕСЯН Лилит Берговна, ОГАРЕВА Маргарита Борисовна, РОГАТИНСКАЯ Светлана Леонидовна, РУМЯНЦЕВА Нелли Даниловна, САМОРУКОВА Ольга Леонидовна, ТИМЕРБАЕВ Андрей Роландович, КОНЬКОВА Наталия Федоровна

Аналитическая химия

Химические методы анализа

Редактор *В. Л. Абрамова*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технические редакторы *В. В. Лебедева, Е. Н. Крумштейн*
Корректоры *Л. В. Лазуткина, М. В. Черниковская*

Сдано в набор 14.08.91. Подписано в печать 12.02.93.
Формат 60×88¹/₁₆. Бумага ки.-журн.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 24,5. Усл. кр.-отг. 24,5. Уч.-изд. л. 24,55.
Тираж 6200 экз. Заказ 1280. С. 59.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Диапозитивы изготовлены в ордена Трудового
Красного Знамени ГП «Техническая книга» Мининформпечати
Российской Федерации
198052, г. Санкт-Петербург, Измайловский пр., 29

Московская типография № 11 Министерства печати и
информации
Российской Федерации.
113105 Москва, Нагатинская ул., 1.

**ВНИМАНИЮ
СПЕЦИАЛИСТОВ!**

Книги издательства «Химия» можно приобрести в книжных магазинах г. Москвы:

«Дом книги в Сокольниках»

ул. Русаковская, д. 27
тел. 264-81-21

№ 185, Б. Полянка, д. 28
тел. 238-50-01

«Дом научно-технической книги»

Ленинский проспект, 40
тел. 137-60-19

г. Санкт-Петербурга:

«Дом книги»

Невский проспект, 28
тел. 219-94-62