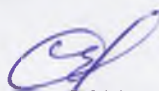


Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии

 Н. И. Дроздова

18.03. 2025

Согласовано
Декан
биологического факультета

 Н.А. Лебедев

18.03. 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ
ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для специальности
6-05-0511-01 «Биология»
раздел «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Составители:

доцент А. В. Хаданович, доцент Макаренко Т.В.

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

21.04. 2025 г. протокол № 4

Гомель 2025

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии

Согласовано
Декан
биологического факультета

_____ Н. И. Дроздова

Н.А. Лебедев

«___» _____ 2025

_____ 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ
ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для специальности
6-05-0511-01 «Биология»
раздел «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Составители:

доцент А. В. Хаданович, доцент Макаренко Т.В.

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

_____ 2025 г. протокол № _____

Гомель 2025

Содержание

Пояснительная записка	3
1 Теоретический раздел	5
1.1 Перечень теоретического материала	5
Лекция 1: Введение	5
Лекция 2: Реакции и процессы, используемые в аналитической химии	20
Лекция 3: Методы разделения и концентрирования.	49
Лекция 4: Методы количественного анализа.	59
Лекция 5: Титриметрические методы анализа.	71
Лекция 6: Физико-химические методы анализа. Классификация основных физико-химических методов анализа.	116
Лекция 7: Электрохимические методы анализа.	118
Лекция 8: Теория фотометрического анализа.	129
2 Практический раздел	142
2.1 Перечень лабораторных работ	142
Лабораторная работа № 1. Реакции и процессы, используемые в аналитической химии.	142
Лабораторная работа № 2. Методы количественного анализа.	152
Лабораторная работа № 3. Титриметрические методы анализа.	169
Лабораторная работа № 4. Электрохимические методы.	172
Лабораторная работа № 5. Оптические методы анализа.	179
2.2 Задания к лабораторным работам	182
2.2.1 Задания к лабораторным работам №1,2 «Реакции и процессы, используемые в аналитической химии»	182
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Методы количественного анализа»	183
3 Контроль знаний	188
3.1 Перечень вопросов к зачету	188
3.2 Критерии оценок по дисциплине	190
3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине	194
4 Вспомогательный раздел	198
4.1 Учебная программа дисциплины	198
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	209

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Аналитическая и физическая химия» для специальности 6-05-0511-01 «Биология» раздел «Аналитическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе.

Основная задача ЭУМК – способствовать изучению студентами основных разделов аналитической химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля; раскрыть физический смысл химических процессов, рассмотреть химические явления с точки зрения физических законов, научить студентов видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической химии; в овладении знаниями об аналитических особенностях химических реакций; в применении законов аналитической химии при решении конкретных теоретических и практических задач; ознакомлении с физико-химическими методами анализа, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем, в расширении и углублении знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами аналитической химии; знанию современного состояния науки, места аналитической химии в системе других наук; методами качественного и количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью данной дисциплины в изучении биологических объектов; в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической химии. Организация изучения дисциплины «Аналитическая и физическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении качественного и количественного состава

веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по аналитической химии; практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ, помогающий студентам приобрести элементарные навыки постановки эксперимента, обращения с измерительными приборами, оценки погрешностей исследования; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Изучение дисциплины «Аналитическая и физическая химия» для специальности 6-05-0511-01 «Биология» дневной формы обучения: 2 курс 3 семестр; заочной формы обучения: 3 курсы 5,6 семестры.

1 Теоретический раздел

Лекция 1 Введение. Метрологические основы химического анализа

1. Метрологические основы химического анализа.
2. Методы пробоотбора и пробоподготовки основных объектов анализа.
3. Методы обнаружения и идентификации

Чувствительность, точность и время, затрачиваемое на анализ, являются наиболее важными критериями при выборе метода контроля производств, исследования месторождений полезных ископаемых, при различных научно-исследовательских работах и в других случаях. Условия применения методов аналитической химии чрезвычайно разнообразны, поэтому не может быть одного общего правила для выбора метода анализа. Вряд ли может быть также один метод определения какого-либо компонента, наилучший для всех случаев по чувствительности, точности и времени, необходимому для анализа. В зависимости от условий тот или другой критерий приобретает решающее значение. Большое значение имеет также специфичность (избирательность) метода.

Рабочее время и продолжительность анализа. Выбор метода зависит от времени, необходимого для выполнения анализа. Следует отличать рабочее время, затрачиваемое химиком на выполнение операций, от продолжительности анализа, т. е. от времени, протекающего с начала до конца анализа. Так, выпаривание на водяной бане или хроматографическое разделение на колонке с окисью алюминия являются продолжительными операциями; однако они требуют небольшой затраты времени химика, поэтому последний может вести одновременно другие работы. В то же время быстрое выпаривание на плитке или, например, экстракционное разделение могут быть выполнены быстро, но нередко требуют полного внимания химика именно к данной операции.

Поэтому при выборе метода анализа эти практические соображения могут иметь нередко решающее значение. Так, при контроле быстропротекающих процессов, например при конверторной выплавке стали, главным требованием является короткое время между отбором пробы и получением результата. В таких случаях вполне оправдано оснащение контрольного пункта дорогостоящими приборами, затрата времени на предварительную подготовку прибора, полное переключение исполнителя только на одну операцию. Наоборот, при анализе сырья, выдаваемого с определенного рудника, или для анализа горных пород при промышленном бурении часто целесообразно применять простые классические методы весового и объемного анализа. Они длительны, т. е. результат получается не скоро после начала работы. Однако они нередко экономичнее по среднему количеству затраченного труда, так как один исполнитель может вести

одновременно много проб. Кроме того, классические методы часто дают лучшие результаты при анализе нестандартных проб.

Наконец, при научно-исследовательской работе, при анализе новых или редких материалов затраты труда имеют второстепенное значение; более важными здесь являются чувствительность и точность анализа, а иногда и другие факторы, например необходимость возможно меньшего расходования материала и др. Следует учитывать также время, необходимое для подготовки приборов и реактивов, для составления калибровочных кривых и т. п.

Для непрерывных процессов некоторых химических производств наиболее выгодны автоматические методы контроля. Они часто основаны на измерении Простых физических свойств системы, как электропроводность, плотность, рефракция и т. п. Однако автоматизация методов контроля производства должна быть экономически оправдана или, в других случаях, принята как необходимость, например при разделении радиоактивных материалов или вообще вредных для здоровья веществ, или если требуется очень быстрая сигнализация о всяких отклонениях от нормального хода процесса и т. п. Если же, например, лаборатории необходимо выполнять анализ материалов, различных по своему характеру, то автоматизация часто экономически нецелесообразна, так как требует большого количества дорогих приборов и значительного времени для наладки автоматов, для составления калибровочных и поправочных кривых и др.

Чувствительность методов анализа

В ряде случаев решающим критерием при выборе метода анализа. Является чувствительность. Это относится, например, к исследованию содержания микропримесей в полупроводниковых или жаростойких материалах при некоторых геохимических исследованиях и в других случаях.

Для количественной характеристики чувствительности наибольшее значение имеют следующие способы:

Указывается предельное процентное содержание данной примеси, причем необходимо знать также воспроизводимость результатов или, по крайней мере, численные результаты холостого опыта.

Указанная характеристика чувствительности достаточна для оценки таких методов, когда конечный «сигнал» получается непосредственно при исследовании материала. Это относится, например, к обычным методам спектрального анализа, некоторым кондуктометрическим методам, спектрометрии растворов красителей и т. п. Если же анализируемый материал предварительно подвергается обработке, отделению других компонентов и т. п., тогда приведенной характеристики недостаточно.

В тех случаях, когда перед конечной стадией определения необходима обработка материала: разделение, получение аналитических концентратов и т. п., или обсуждается вопрос относительно определения малых количеств того или другого компонента в отсутствие других, тогда чувствительность характеризуют иначе. Ее выражают в весовых единицах определяемого

вещества в том объеме раствора (или массы образца), который реально использовался в конечной стадии определения.

Одной из наиболее грубых ошибок считается, например, выражение чувствительности в виде весовых единиц, отнесенных к такому объему, который никогда не достигался реально в условиях анализа. Так, например, исследователь разработал или проверил метод определения примеси железа, причем анализ заканчивался измерением... оптической плотности 50 мл экстракта, содержащего 2 мкг железа. Вместо того чтобы выразить результаты в виде реально достигнутых цифр, в прописях или инструкциях часто пишут о том, что чувствительность метода отвечает 0,04 мкг железа в 1 мл. В результате этой неудачной информации другие исследователи, пытаясь определить следы, например, 0,1 мкг железа в другом материале, убеждаются, что описанный в литературе метод с «чувствительностью» 0,04 мкг/мл непригоден для решения задачи, поставленной другим химиком.

Другой распространенной и грубой ошибкой является выражение чувствительности как некоторой границы «видимости» или иной ощутимости эффекта присутствия данного компонента без учета количественных характеристик, в частности без характеристики колебаний фона и воспроизводимости определения.

Чувствительность сигнала и значение фона

Нередко чувствительность понимают лишь как оценку интенсивности некоторого «сигнала», относя эту интенсивность к определенному весовому или молекулярному количеству вещества. В известной степени это представление правильно. Так, если вещество является неэлектролитом, то изменение его концентрации в растворе не может дать сигнал прибору, измеряющему электропроводность. Чем больше молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения, тем выше чувствительность его определения. Чем выше показатель преломления вещества, тем более чувствителен рефрактометрический метод его определения. В эмиссионном спектре многих элементов их резонансные линии наблюдаются при самых малых концентрациях элементов.

Однако чувствительность методов анализа реальных материалов не может быть функцией только интенсивности сигнала, исходящего из данного компонента. Так, одна капля 0,01 н. NaCl, прибавленная к 10 мл чистой воды, дает интенсивный сигнал на прибор для измерения электропроводности; соответствующий метод характеризуется высокой чувствительностью. Эта же капля 0,01 н. NaCl, прибавленная к 10 мл 1 н. хлорида калия, даст тот же по величине сигнал увеличения электропроводности. Однако практически этот сигнал не может быть основой для характеристики чувствительности метода, так как здесь слишком высоко значение «фона» электропроводности, обусловленное наличием большого количества хлорида калия.

Одна капля 0,1 н. KMnO_4 в 10 мл воды дает вполне ощутимый сигнал для визуального или спектрофотометрического определения. Та же капля 0,1 н. KMnO_4 , прибавленная к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида хрома, не может

быть надежно установлена фотометрически. Интенсивность сигнала осталась той же, но существенно изменилось значение фона.

Аналогично на рефрактометре 0,1% сахара в воде дает вполне измеримый сигнал. Однако в присутствии других растворимых веществ этот сигнал не может считаться границей чувствительности, так как расчет, основанный на малой разнице двух больших величин, не является надежным.

Высокочувствительная линия в спектре элемента может оказаться непригодной для количественного анализа, так как при возрастающем количестве этого элемента его собственные атомы в холодной части пламени сильно поглощают собственные резонансные линии, возбужденные в горячей части пламени; в результате чувствительность резко снижается. Чувствительность изменяется также в связи с появлением в реальных условиях фона раскаленных твердых частиц и т. п.

Таким образом, чувствительность обусловлена не только интенсивностью сигнала, но также интенсивностью и флуктуацией фона. Чувствительность есть предельная минимальная концентрация (или предельное количество) вещества, при котором интенсивность сигнала в некоторое число p раз превышает среднее значение колебаний (флуктуаций) фона. Число p является условным. В некоторых биохимических работах, в работах по спектральному анализу и других считают, что это число должно быть не менее $p \geq 0,2$, т. е. принимают во внимание лишь те опыты, в которых результаты измерений превышают колебания холостых опытов на 20%. В других случаях, вероятно, более подходящих для практики химического анализа, принимают, что $p \geq 2$; таким образом, чувствительностью можно назвать минимальное количество (или концентрацию) вещества, которое вызывает сигнал с интенсивностью, вдвое превышающей колебания фона. Иногда трудно выполнить необходимые измерения для точного установления чувствительности. Так, для спектрального анализа трудно получить образец, содержащий ту же композицию металлов, но без определяемого металла. В спектрофотометрии колебания фона получаются очень малыми, если несколько раз измерять оптическую плотность, не вынимая кювет из прибора. Однако колебания фона увеличатся, если каждый раз вынимать и ставить на прежнее место кювету. Это обусловлено тем, что несколько изменяется угол наклона стенок кюветы к световому потоку. Наконец, колебания фона еще более возрастают, если повторять опыты сначала, от растворения навески.

Всякое повышение интенсивности сигнала без изменения значений фона (особенно колебаний фона) увеличивает чувствительность. Так, в спектральном анализе чувствительность значительно увеличивается при введении некоторых солевых добавок, которые повышают электропроводность плазмы пламени и способствует возбуждению атомов определяемого элемента. В фотометрическом анализе можно увеличить чувствительность, если подобрать новый реактив, который в свободном состоянии так же поглощает свет, как и прежний реактив, но дает более интенсивно окрашенный комплекс с определяемым металлом.

Интенсивность сигнала нередко может быть увеличена применением технических средств без изменения методики. Так, при спектральном анализе можно расположить искровой промежуток значительно ближе к щели спектрографа. При фотометрическом анализе можно взять более длинную кювету или установить фотоумножитель вместо фотоэлемента. Однако при этом одновременно с увеличением интенсивности сигнала растут и колебания фона.

Наоборот, ослабление фона при той же интенсивности сигнала увеличивает чувствительность. Так, более высокая чувствительность люминесцентного анализа по сравнению с фотометрическим по существу обусловлена тем, что при люминесцентном анализе сигнал можно изменять почти при полном отсутствии фона. В эмиссионном спектральном анализе иногда переход от дугового возбуждения к искровому заметно увеличивает чувствительность только потому, что это уменьшает фон, обусловленный раскаленными твердыми частицами. В фотометрическом анализе чувствительность определения циркония значительно повышается, если вместо ализарина взять, например, ксиленоловый оранжевый. Интенсивность окраски комплексов обоих реактивов с цирконием приблизительно одинакова; однако в области максимума поглощения комплекса ксиленоловый оранжевый поглощает свет значительно слабее, чем ализарин.

Колебания фона нередко ограничивают работу с различными приборами. Так, на всех фотометрах и спектрофотометрах измерения крайне ненадежны при малых значениях оптической плотности. Это обусловлено колебаниями тока в цепи осветителя. Поэтому принято, что измерения оптической плотности до 0,1 можно использовать лишь для иллюстрации, но не для доказательства.

При различных методах, связанных с измерением слабых сигналов на сильном фоне, большое значение имеют приемы так называемых дифференциальных измерений. При этом, например сигнал испытуемой системы сравнивается с сигналом такой же системы, содержащей точно известное количество определяемого вещества, которое близко к содержанию его в исследуемой системе. Если фон постоянен во время опыта, но меняется от пробы к пробе, то применяют различные приемы компенсации таких изменений. Так, если при фотометрическом определении компонента А мешает компонент В собственной окраской, то испытуемый раствор сравнивают против такого же раствора, к которому прибавлены те же реактивы и дополнительно введено вещество, маскирующее определяемый компонент А. При этих условиях изменяющееся содержание мешающего компонента В компенсируется его изменением в растворе сравнения. Аналогично этому в пламенной фотометрии при определении кальция, которому мешает натрий, включают устройство со вторым фотоэлементом, который дает противоток, зависящий от концентрации мешающего элемента. Подобные приемы, правильно учитывая значение фона, позволяют увеличить чувствительность методов.

Наконец, уменьшение величины фона достигается предварительным разделением компонентов. В газовой хроматографии, ионном обмене, экстракции и других методах разделения с окончательным фотометрическим определением часто используют в конечной стадии сигналы той же интенсивности, как и в других методах; однако чувствительность их сильно повышается в результате устранения фона.

Точность методов анализа

Точность определения является общепринятой важной характеристикой метода.

Необходимо строго различать понятия о правильности и о воспроизводимости результатов анализа. Правильность результата характеризуется разницей D между полученным результатом (X) и действительным содержанием B данного компонента $D = X - B$. Главной задачей анализа является установление истинного состава, т. е. установление величин, более близких к истинному составу.

Воспроизводимость же характеризует лишь разброс цифр вокруг некоторого среднего значения. Без хорошей воспроизводимости обычно трудно установить правильность результатов, особенно при небольшом количестве параллельных проб. Однако сама по себе воспроизводимость не является гарантией правильности результатов. Для расчета воспроизводимости берут данные n параллельных опытов, где получаются значения $x_1, x_2, \dots, x_n$, после чего рассчитывают среднее арифметическое формула (1.1):

$$x = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i. \quad (1.1)$$

Степень разброса отдельных значений x по сравнению со средним значением характеризует воспроизводимость. В наиболее простых случаях, когда результат получается простым сравнением, например, длины, массы, объема и т. п. с хорошо проверенными эталонами, среднее арифметическое является наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины.

В большей части химических методов анализа воспроизводимость конечного измерения не может быть единственным решающим критерием точности анализа; хорошая сходимость результатов ни в коем случае не гарантирует правильности, т. е. не говорит о соответствии между средним арифметическим и истинным содержанием. Математическая обработка результатов может исправить влияние случайных ошибок. Однако никакая математическая обработка результатов серии параллельных определений в более или менее сложном химическом анализе не может обнаружить систематической ошибки. Поэтому экспериментатор не должен полагаться на то, что аккуратное выполнение операций, с последующей математической обработкой результатов многих параллельных анализов, может исправить возможные ошибки.

Следует помнить, что различие между случайной и систематической ошибкой часто условно. Так, например, содержание аммиака в воздухе в один из рабочих дней в лаборатории может быть случайным, однако оно неизбежно приведет к систематической ошибке во всей партии анализов при определении азота в металлах. Численная обработка данных по правилам математической статистики не позволяет обнаружить эту ошибку, потому что с этой точки зрения ошибка не случайна. Между тем, если экспериментатор внимателен и всегда помнит принципиальные основы метода анализа, он нередко может предотвратить или учесть подобную ошибку.

Наличие хрома в некоторой партии образцов боксита может быть случайным; его не предвидел геолог, ведущий разведку месторождения, не предвидели и химики, составляющие инструкцию для анализа бокситов и т. п. Однако присутствие хрома неизбежно приведет к систематической ошибке при установлении содержания алюминия и к еще более серьезной ошибке при дальнейшем технологическом процессе. Эта ошибка не исправляется расчетом воспроизводимости, между тем химик, помнящий качественный анализ, всегда сможет обнаружить и исправить подобную ошибку.

Недостаточно четкое представление о разнице между правильностью и воспроизводимостью приводит в ряде случаев ко многим недоразумениям в оценке методов и результатов анализа.

Рассмотрим несколько примеров, имеющих значение для выяснения роли случайных и систематических ошибок и соотношения между правильностью и воспроизводимостью.

При весовом определении алюминия его обычно осаждают в виде гидроокиси или соединения тем или другим органическим осадителем. После прокаливании получают окись алюминия, по массе которой рассчитывают содержание алюминия. Осадок окиси алюминия гигроскопичен, особенно если он прокаливается при недостаточно высокой температуре или находится в эксикаторе с недостаточно активным осушающим веществом. Иногда осадок после взвешивания содержит до 1 % гигроскопической влаги. Между тем параллельные опыты, выполненные в одинаковых условиях, могут дать хорошую сходимость, например в пределах 0,1 %. Среднее арифметическое не будет наиболее правильным и наилучшим значением измеренной величины. Наоборот, правильной может быть наименьшая величина.

При фотометрическом определении железа в виде роданида необходимо соблюдать ряд условий: одинаковую концентрацию кислоты и солей в испытуемом и стандартном растворе и т. п. Тем не менее, при полном соблюдении обычных условий работы случается, что в анализируемом материале имеются следы меди. Медь катализирует реакцию между роданидом и ионами трехвалентного железа, в результате чего часть железа восстанавливается, и оптическая плотность уменьшается. Несколько последовательных измерений оптической плотности одного и того же раствора дают постепенное уменьшение значений. В этом случае среднее арифметическое не является наиболее вероятным и наилучшим значением

определяемой величины; наиболее вероятным может оказаться наибольшее значение.

Несколько последовательных измерений электропроводности разбавленного раствора дают обычно возрастающие значения. Это обусловлено растворением углекислоты воздуха или солей из стекла и т. п. Наиболее вероятным значением будет не среднее, а наименьшее значение. В этом, как и в предыдущем случае, необходимо обращать внимание не на расчет квадратичной или другой формы ошибки, а на «ход», т. е. на систематическое изменение результата при изменении некоторой переменной. Этим способом можно обнаружить систематическую ошибку.

При титровании карбоната натрия соляной кислотой до бикарбоната точка эквивалентности соответствует рН 8,35. Это значение рН может быть с большей надежностью достигнуто, если брать значительное количество раствора фенолфталеина, например 10 капель 1%-ного раствора. Между тем во многих прописях рекомендуют брать обычное количество фенолфталеина; в этих условиях обесцвечивание происходит при рН 9. Теоретический расчет и эксперимент показывают, что при этом остается около 5% неоттитрованного карбоната. Результаты могут показывать отличную сходимость. Между тем среднее арифметическое значение будет неправильным.

Ошибка может быть обнаружена не математической обработкой численных результатов титрования, а физико-химическим изучением равновесий или опытами с чистым препаратом карбоната натрия. Возможен также другой прием, а именно выполнение анализа другим методом, например потенциометрическим титрованием, когда точка перегиба кривой титрования соответствует точке эквивалентности.

Методы установления правильности результатов

Правильностью измерений называют качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей.

Воспроизводимость – характеристика случайных погрешностей химического анализа. Ее численной мерой является абсолютное σ или относительное σ стандартное отклонение, вычисляемое из результатов нескольких параллельных определений. Количественной оценкой систематической погрешности анализа или правильности служит разность между средним арифметическим результата многократных анализов и истинным значением определяемой величины:

$$\Delta x_c = \bar{x} - x_{\text{ист}}$$

Сходимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях.

Более широкий смысл вкладывается в понятие «воспроизводимость». Воспроизводимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, разными методами и т. д.).

Точностью измерений называют качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины. Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов как систематическим, так и случайным. Количественно точность может быть выражена обратной величиной модуля относительной погрешности.

По своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи.

- Систематические – погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.

а) Методические – это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора);

б) Оперативные – недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов;

в) Индивидуальные – ошибки лаборантов (способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки);

г) Приборные или реактивные (эти ошибки связаны с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).

- Случайные – они неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

- Промахи – грубые ошибки, которые обусловлены от неправильного подсчета разновесок, поливания части раствора, просыпания осадка.

Чувствительность – минимальная определяемая концентрация вещества. Правильность – близость полученного результата к истинному. Точность – характеристика воспроизводимости определения от опыта к опыту. Анализ считается выполненным более точным, чем меньше различаются результаты параллельных определений между собой. Ошибки бывают: абсолютные и относительные.

Абсолютная ошибка – разность между полученным результатом и истинным или наиболее достоверным значением.

$$\text{Абс. Ошибка} = A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}$$

Относительная ошибка – отношение абсолютной ошибки к истинному значению.

$$\text{Относит. Ошибка} = \frac{A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}}{A_{\text{ист.}}} * 100\%$$

В качестве основного статистического параметра совокупности данных использовалось среднее арифметическое ряда вариантов. Важное значение для суждения о точности определения имеют стандартное отклонение и средняя квадратическая ошибка единичного результата.

1. Определение среднего значения результата измерения:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n},$$

где $\bar{x}$ – среднее значение ряда вариантов;

x_1, x_2, x_n – частные значения вариант;
 n – число вариант.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{918,6 + 889,3 + 893,7}{3} = 900,5$$

2. Стандартное отклонение S вычисляется по формуле при $n < 30$:

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

где $\bar{x}$ – среднее значение ряда вариант;
 x_i – частные значения вариант;
 n – число вариант.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \frac{\sqrt{1303,21}}{2} = 18,05$$

3. Средняя квадратическая ошибка:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где σ – стандартное отклонение;
 n – число вариант.

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{18,05}{\sqrt{3}} = 10,4209$$

4. Определяем доверительный интервал (точность прямого измерения):

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha} \times \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где ε_{α} – точность прямого измерения;
 t_{α} – критерий Стьюдента;
 S – стандартное отклонение;
 n – число вариант.

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha} \times \frac{S}{\sqrt{n}} = 4,30 \times 10,4209 = 44,81$$

Величины t_α вычислены для всевозможных значений α и p ; их можно найти в специальных таблицах.

5. Процент ошибки вычисления показывает с какой точностью проведен опыт:

$$\Delta \% = \frac{\varepsilon_\alpha}{\bar{x}} \times 100 \%,$$

где ε_α – доверительный интервал;

$\bar{x}$ – среднее значение ряда вариант.

$$\Delta \% = \frac{\varepsilon_\alpha}{\bar{x}} \times 100 \% = \frac{44,81}{900,5} \times 100\% = 4,48\%$$

Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости

Воспроизводимость анализа – степень близости друг к другу результатов параллельных измерений, выполненных по одной методике и на одном приборе. Воспроизводимость определяется величиной случайных ошибок (погрешностей) и может быть охарактеризована величиной, обратной относительному стандартному отклонению, т.е. $1/S_r$. Способы оценки случайных погрешностей весьма разнообразны, хотя в основе большинства из них лежат методы математической статистики.

Правильность результатов анализа – близость результатов анализа к действительному значению измеряемой величины. Зависит от величины систематической ошибки (погрешности), внутренне присущей данному методу анализа. Систематической погрешностью Δ называется статистически значимая разность между средним значением результатов измерений и действительным значением определяемого компонента. За действительное значение может быть принято аттестованное значение содержания определяемого компонента в *стандартном образце*. Систематическая ошибка может быть установлена также на основании сравнения результатов анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях и с использованием разных методов анализа (интеркалибровка).

Объекты окружающей среды, как правило, многокомпонентные. Они включают неорганические компоненты, органические вещества природного и техногенного происхождения. Органические вещества являются серьезной помехой в ряде методов, в частности электрохимических. При анализе таких сложных объектов далеко не для каждого метода можно предварительно установить природу и состав мешающих компонентов и, таким образом, выбрать способы устранения такого влияния и обеспечения правильности анализа.

На основании детального изучения большого массива данных сделан вывод, что независимо от используемого метода измерения и способа регистрации аналитического сигнала основным фактором, влияющим на достоверность результатов анализа, является стадия пробоотбора. Причем

погрешность определений, обусловленная пробоотбором, может достигать сотен процентов, что во многих случаях обусловлено сложностью объектов контроля. Следовательно, снижение уровня погрешности при пробоотборе является главной предпосылкой для получения надежных данных при осуществлении экологического мониторинга.

Качественный и количественный анализ являются предметом аналитической химии. Определение состава веществ включает выявление природы компонентов, из которых состоит исследуемое вещество, и установление количественных соотношений этих компонентов.

Сначала устанавливают качественный состав исследуемого объекта, т.е. решают вопрос, из чего он состоит, а затем приступают к определению количественного состава, т.е. узнают, в каких количественных соотношениях обнаруженные составные части находятся в объекте исследования.

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

Химические методы анализа основаны на применении характерных химических реакций для установления состава анализируемого вещества.

Химический анализ вещества проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем».

Анализ сухим путем – это химические реакции, происходящие с веществами при накаливании, сплавлении и окрашивании пламени.

Анализ мокрым способом – это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях. В зависимости от массы или объема взятого для анализа вещества, от применяемой техники различают макро-, полумикро- и микрометоды.

Макрометод. Для проведения анализа берут 1–2 мл раствора, содержащего не менее 0,1 г вещества, и добавляют не менее 1 мл раствора реактива. Реакции проводят в пробирке, осадок отделяют фильтрованием. Осадок на фильтре промывают от примесей.

Полумикрометод. Для анализа берут в 10–20 раз меньше вещества (до 0,01 г). Так как в этом методе работают с малыми количествами вещества, то пользуются микропробирками, часовыми или предметными стеклами. Для отделения осадка от раствора применяют центрифугирование.

Микрометод. При выполнении анализа данным методом берут одну-две капли раствора, а сухого вещества – в пределах 0,001 г. Характерные реакции проводят на часовом стекле или фарфоровой пластинке.

При проведении анализа пользуются следующими операциями: нагревание и выпаривание, осаждение, центрифугирование, проверка полноты осаждения, отделение раствора (центрифуга) от осадка, промывание и растворение осадка.

Для определения количественного состава вещества или продукта используются реакции нейтрализации, осаждения, окисления и восстановления, комплексообразования. Количество вещества можно определить по его массе или объему раствора, затраченного на

взаимодействие с ним, а также по показателю преломления раствора, его электрической проводимости или интенсивности окраски и т. п.

По количеству взятого для исследования вещества аналитические методы количественного анализа классифицируются следующим образом:

- 1) макроанализ (1–10 г твердого вещества, 10–100 мл анализируемого раствора);
- 2) полумикроанализ (0,05–0,5 г твердого вещества, 1–10 мл анализируемого раствора);
- 3) микроанализ (1×10^{-4} –0,001 г твердого вещества, 1×10^{-4} –0,1 мл анализируемого раствора).

В товароведной практике часто пользуются гравиметрическим (весовым) и титриметрическим (объемным) методами.

Классификация методов количественного анализа

Количественный анализ – совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества.

Количественный анализ позволяет установить:

1. Количественные соотношения составных частей неизвестного индивидуального соединения, т.е. установить его формулу.
2. Содержание или концентрацию определяемого вещества в исследуемом образце.
3. Содержание всех или некоторых главных компонентов анализируемой смеси.
4. Содержание определенных форм того или иного элемента.
5. Содержание не главных компонентов смеси.
6. Содержание микропримесей в особо чистых веществах.
7. Содержание определенных радикалов, активных атомов, функциональных групп вещества.
8. Состав отдельных фаз смеси.

По количеству вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды количественного анализа.

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический количественный анализ. Органический количественный анализ подразделяется на элементный, функциональный и молекулярный анализ.

Элементный анализ позволяет установить содержание элементов (ионов).

Функциональный анализ – содержание функциональных (реакционноспособных) атомов и групп в анализируемом объекте.

Молекулярный количественный анализ предусматривает анализ индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой.

Важное значение имеет фазовый анализ – совокупность методов разделения и анализа отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем.

Методами количественного анализа проверяют правильность технологических процессов, решают многие вопросы исследований прикладного характера: оценивают содержание ценных веществ в рудах, биологических объектах, присутствие токсических веществ в продуктах питания, окружающей среде и т. д.

Важная характеристика методов количественного анализа – точность, то есть, значение относительной ошибки определения. Точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

Точность химических методов количественного анализа находится обычно в пределах 0,005–0,1%; ошибки определения инструментальными методами составляют 5–10%, а иногда и значительно больше.

Чтобы результаты количественного анализа были верны, необходимо соблюдать ряд условий:

- подбор подходящей аналитической реакции или физического свойства вещества;
- правильное выполнение всех аналитических процедур;
- применение достаточно надежных способов измерения результатов анализа.

Процедура анализа состоит из трех основных этапов:

отбор образца, типичного для объекта исследования;

подготовка образца к анализу;

инструментальный анализ.

Каждый из этапов должен выполняться с помощью наиболее подходящего метода, который должен быть выбран в соответствии с техническими регламентами с одной стороны по аналитическим соображениям, а с другой стороны – по соображениям экономичности. Разнообразие матриц и ширина спектра исследуемых веществ привели к появлению множества методов.

Измерительные методы базируются на информации, получаемой с использованием средств измерений и контроля. В основе всех методов анализа лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

В зависимости от принципа получения аналитического сигнала все методы аналитической химии делятся на 3 основные группы:

1. Химические методы анализа основаны на использовании химических реакций. При этом проводят реакцию, а затем наблюдают аналитический эффект или измеряют аналитический сигнал. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы). Химические методы применяют для определения состава и количества входящих в продукцию веществ. Они подразделяются на количественные и качественные – это методы аналитической, органической, физической и биологической химии.

2. Биологические методы анализа основаны на измерении интенсивности развития микроорганизмов в зависимости от количества анализируемого вещества. Биологические методы используют для определения пищевой и биологической ценности продукции. Их подразделяют на физиологические и микробиологические. Физиологические применяют для установления степени усвоения и переваривания питательных веществ, безвредности, биологической ценности. Микробиологические методы применяют для определения степени обсемененности продукции различными микроорганизмами.

3. Физические (физико-химические) методы анализа основаны на измерении физических свойств веществ, зависящих от химического состава. Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-либо физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции. При этом наблюдение аналитического эффекта или измерение аналитического сигнала выполняют непосредственно с анализируемым веществом. Химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. Основной упор делают на измерение аналитического сигнала. Физические методы применяют для определения физических свойств – коэффициента рефракции, вязкости, липкости и др. К таким методам относятся микроскопия, поляриметрия, колориметрия, рефрактометрия, спектроскопия, реология, люминесцентный анализ и другие. Также, с помощью физических методов определяют относительную плотность и удельную массу, температуру плавления и затвердевания, концентрацию водородных ионов, показатель преломления света, механическую устойчивость и прочность, эластичность и пористость, наличие примесей и другие показатели. Физико-химические методы анализа, как и химические методы, основаны на проведении той или иной химической реакции и измерении физических свойств веществ, которые появляются или изменяются в результате химических реакций. В физических методах химические реакции отсутствуют или имеют второстепенное значение, хотя в спектральном анализе интенсивность линий всегда существенно зависит от химических реакций в угольном электроде или в газовом пламени. Поэтому иногда физические методы включают в группу физико-химических методов, так как достаточно строгого однозначного различия между физическими и физико-химическими методами нет, и выделение физических методов в отдельную группу не имеет принципиального значения.

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции. При этом сначала проводят реакцию, а затем измеряют физическое свойство продукта реакции или используют измерение физического свойства в ходе реакции для установления конечной точки титрования.

Химические методы анализа иначе называют классическими, а физические и физико-химические методы анализа – инструментальными, т. к. проведение анализа с привлечением этих методов невозможно без использования измерительной аппаратуры.

Химические методы анализа предусматривают химическое взаимодействие веществ. Здесь важны результаты химической реакции между веществом и реагентом. Химические методы анализа широко применяются для проведения качественного анализа, так как по характеру осадка, изменению окраски раствора, образованию и выделению определенного газа можно установить, какое вещество имеется в растворе. При количественном химическом анализе производят взвешивание образовавшегося осадка, добавляют раствор реактива до изменения цвета раствора или другой физической характеристики вещества и по количеству использованного на анализ реактива определяют количество анализируемого вещества.

К классическим химическим методам количественного анализа относятся:

1. Гравиметрический анализ, основанный на определении измерения массы анализируемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

2. Объёмный анализ.

Различают следующие виды объёмного метода анализа:

1) титриметрический количественный анализ – измерение объёма израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации;

2) газовый объёмный количественный анализ – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;

3) седиментационный объёмный количественный анализ – основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объёма осадка в градуированной центрифужной пробирке. Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность (0,10...0,01%).

К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения.

Лекция 2: Реакции и процессы, используемые в аналитической химии

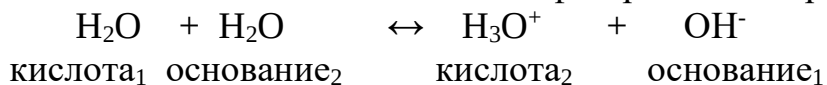
1. Кисотно-основное равновесие.

2. Равновесие в растворах с участием реакций комплексообразования.

3. Равновесие в растворах с участием реакций окисления-восстановления; Равновесие осадок–раствор.

Ионное произведение воды и водородный показатель

Чистая вода, не содержащая примеси, обладает вполне измеримой электропроводностью, так как молекулы ее, хотя и незначительно, все же распадаются на ионы. Вода является типичным амфотерным электролитом:

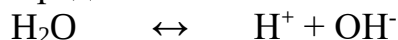


Такой процесс ионизации, воды становится понятным, если учесть, что стереохимия молекулы воды определяется конфигурацией из четырех внешних электронных пар вокруг центрального атома кислорода, из четырех две пары связывающие и две неподеленные.

Из четырех внешних электронных пар, окружающих ядро атома кислорода, две пары обобществлены между ядром кислорода и двумя протонами водорода, а две пары электронов кислорода остаются неподеленными; они направлены к противоположным от протонов вершинам тетраэдра, в центре которого расположен ион кислорода. При равновесном положении ядер молекулы воды в парообразном состоянии имеют следующие характеристики: расстояние между атомами кислорода и водорода в воде равно 0,0958 нм; расстояние между атомами водорода равно 0,1515 нм; угол между атомом кислорода и атомами водорода равен $104^\circ 27'$; дипольный момент молекулы воды составляет 1,86 (дебая), или $1,86 \cdot 10^{18}$ электростатических единиц.

При взаимной ориентации двух молекул воды вследствие притяжения протона одной из неподеленных электронных пар кислорода связь между кислородом и протоном H^+ , расположенным по оси ориентации, ослабляется и становится возможным протекание реакции (рис. 2.1). Следовательно, ион водорода H^+ в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ . Однако в целях упрощения записей в расчетах вместо H_3O^+ пишут H^+ , так как такая замена не влияет на результаты вычисления.

По электропроводности можно вычислить активность ионов H^+ и OH^- и константу ионизации воды. Ионизация воды представляет собой обратимый процесс, который схематично представляется так:



Применив к нему закон действия масс, выводят уравнение термодинамической константы ионизации (2.1):

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_a \quad (2.1)$$

K_a – термодинамическая константа ионизации воды.

Экспериментально найдено, что при 25°C $K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$. В 1 л воды содержится : $(1000 / 18,016) 55,50$ моль воды, из которых $1 \cdot 10^{-7}$ моль находится в ионизированном состоянии, а остальное количество воды - в виде неионизированных молекул. Зная, что концентрация неионизированных молекул воды (равная $55,50 - 1 \cdot 10^{-7}$) в 555 млн. раз превосходит концентрацию ионизированных молекул, ее считают величиной постоянной.

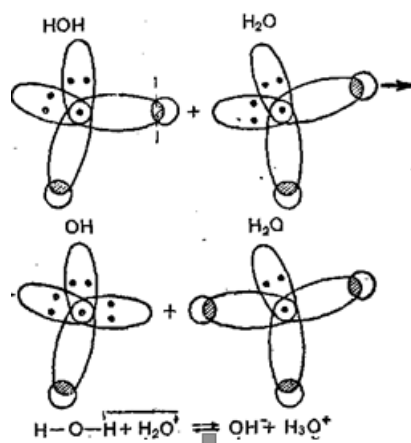


Рисунок 2.1. –Взаимная ориентация двух молекул воды

Преобразуя уравнение константы ионизации воды и подставляя в него экспериментально найденную величину K_a и концентрацию неионизированных молекул, получаем (2.2):

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_a \cdot a_{H_2O} = K_{H_2O} \quad (2.2)$$

Откуда (2.3):

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,50 = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ C) \quad (2.3)$$

Постоянная K_{H_2O} , равная произведению активностей ионов водорода и гидроксидов, называется ионным произведением воды..

В химически чистой воде концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ ничтожно малы ($1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л), поэтому их активности практически равны концентрации (2.4):

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ C) \quad (2.4)$$

Следовательно, для чистой воды, так же как и для сильно разбавленных растворов электролитов, произведение концентраций водородных и гидроксидных ионов практически равно ионному произведению воды (2.5):

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \quad (2.5)$$

Ионизация воды является эндотермическим процессом, протекающим с поглощением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие ионизации смещается в сторону образования ионов, что приводит к увеличению K_{H_2O} . Концентрация ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ изменяется в обратной пропорциональной зависимости относительно друг друга, но никогда не становится равной нулю (2.6):

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} \quad \text{и} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (2.6)$$

Характеризовать кислотность и основность растворов концентраций ионов водорода, выражаемых числами с отрицательными показателями степени, оказалось практически неудобным. Поэтому

С. П. Зеренсен предложил реакцию водных растворов характеризовать водородным показателем (2.7):

$$pH = -\lg [H^+] \quad (2.7)$$

В нейтральной среде $pH = 7$ (при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), в кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$. Чем меньше величина pH , тем больше концентрация ионов водорода, тем больше кислотность раствора.

При анализах, а также в технологических процессах многих химических производств большое значение имеет концентрация водородных ионов. Поэтому аналитику приходится часто или определять pH растворов опытным путем, или же вычислять теоретически.

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, если pH раствора равен 5,25.

Решение.

1. $pH = -\lg[H^+]$. Следовательно, $\lg[H^+] = -pH = -5,25$.

2. $-\lg[H^+] = -5,25 = \lg 6,75$; откуда, $[H^+] = 5,62 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

Гидроксильным показателем pOH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов гидроксидов:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Между pH и pOH существует соотношение, выражаемое формулой:

$$pH + pOH = 14 \text{ (при } 25^{\circ}\text{C)}.$$

Пример 2. Вычислить pH и pOH раствора, если концентрация ионов водорода $[H^+]$ в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

Решение.

1. По концентрации ионов $[H^+]$ находим pH раствора:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,6$$

2. $pOH = 14 - pH = 14 - 2,6 = 11,4$. Реакция раствора кислая.

Поскольку сильные кислоты ионизированы полностью, растворы их имеют большую концентрацию ионов водорода. Поэтому pH раствора сильных кислот вычисляется с учетом ионной силы раствора и коэффициента активности ионов водорода.

Пример 3. Вычислить pH 0,01 н. раствора HCl .

Решение.

1. Находим ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

2. По таблице 2.2 находим f_{H^+} . При ионной силе 0,01 $f_{H^+} = 0,91$.

3. Зная концентрацию соляной кислоты HCl и коэффициент активности f_{H^+} , находим активность ионов водорода:

$$a_{H^+} = c_{HCl} \cdot f_{H^+} = 0,01 \cdot 0,91 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ (г-ион/л)}$$

4. Вычисляем p_aH : $-\lg 9,1 \cdot 10^{-3} = 2,04$

p_aH —показатель активности ионов водорода: $p_aH = -\lg a_{H^+}$. Следовательно, пользуясь понятием a_{H^+} , мы находим p_aH , а не pH раствора. Однако в большинстве учебников аналитической химии пользуются лишь понятием pH , которое вошло в науку раньше и прочно закрепилось. Понятия, же p_aH (показатель активности ионов водорода) и p_aOH (показатель активности

гидроксильных ионов) являются новыми понятиями, которыми пользуются лишь в научной литературе.

Следовательно, для разбавленных растворов сильных кислот и сильных оснований приближенные подсчеты значения pH можно вести по концентрации ионов $[H^+]$ без учета влияния ионной силы раствора.

Пример 4. Вычислить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, константа ионизации которой равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

1. Находим активную концентрацию ионов водорода в данном растворе.

CH_3COOH – одноосновная кислота. Следовательно, 0,01 н. раствор ее будет обладать такой же молярной концентрацией, т.е. 0,01 М:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Отсюда

$$a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-} = K_a \cdot a_{CH_3COOH}$$

Так как

$$a_{H^+} = a_{CH_3COO^-}, \text{ то можно принять, что}$$

$$a_{H^+}^2 = K_a \cdot a_{CH_3COOH}, \quad a_{H^+} = \sqrt{K_a \cdot a_{CH_3COOH}}$$

CH_3COOH — кислота слабая, поэтому большая часть ее молекул в растворе находится в неионизированном состоянии.

2. Коэффициент активности неионизированных молекул принимается равным единице. Следовательно:

$$\begin{aligned} a_{CH_3COOH} &= [CH_3COOH] \cdot f_{CH_3COOH} = [CH_3COOH] \cdot 1 = [CH_3COOH] \\ &= 0,01 \text{ (моль/л)} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} a_{H^+} &= \sqrt{K_a \cdot [CH_3COOH]} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-7}} \\ &= \sqrt{17,4 \cdot 10^{-8}} = 4,17 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Вычисляем pH:

$$pH = -\lg 4,17 \cdot 10^{-4} = -(\lg 4,17 + \lg 10^{-4}) = 3,38$$

Вычисление pH в растворах слабых многоосновных кислот.

Многоосновные кислоты ионизируются в несколько стадий, например ионизация угольной кислоты:



Константы ионизации угольной кислоты соответственно равны:

$$K_{1,H_2CO_2} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,50 \cdot 10^{-7} \text{ и}$$

$$K_{2,HCO_3} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку первая константа ионизации значительно больше второй, концентрация ионов водорода будет определяться в основном ионизацией угольной кислоты по первой ступени и может быть вычислена по формуле:

Например, при концентрации угольной кислоты, равной 0,01 М,

$$[H^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{45 \cdot 10^{-10}} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Итак, при вычислении рН раствора многоосновной слабой кислоты обычно принимают во внимание лишь первую ступень ионизации. Это возможно в тех случаях, когда константа ионизации кислоты по первой ступени в 1000 раз больше константы ионизации этой кислоты по второй ступени.

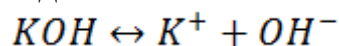
Вычисление рОН и рН в растворах щелочей и оснований.

В растворах сильных щелочей рОН вычисляется, исходя из 100 % ионизации гидроксида и учета ионной силы раствора.

Пример 5. Вычислить рОН и рН 0,05 н. раствора гидроксида калия.

Решение.

1. Находим активность ионов OH^- в данном растворе:



$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$$

При ионной силе 0,05 $f_{OH^-} = 0,81$.

$$a_{OH^-} = [OH^-] \cdot f_{OH^-} = 0,05 \cdot 0,81 = 0,0405, \text{ или } 4,05 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

2. По найденной a_{OH^-} вычислим рОН:

$$pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg 4,05 \cdot 10^{-2} = 1,39$$

$$3. \text{ рН} = 14 - pOH = 14 - 1,39 = 12,61$$

Пример 6. Вычислить рН раствора, содержащего 3,427 г гидроксида бария $Ba(OH)_2$ в 1 л.

Решение.

1. Вычислим молярную концентрацию гидроксида бария:

$$C_M = m/M = 3,427/171,35 = 0,02 \text{ моль/л}$$

2. Вычислим активность ионов OH^- .

Гидроксид бария – сильный электролит. Следовательно,



Концентрации ионов в растворе соответственно равны:

$$[Ba^{2+}] = 0,02 \text{ г-ион/л}, [OH^-] = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ (г-ион/л)}$$

3. Найдем a_{OH^-} с учетом ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2) = 0,06$$

При ионной силе, равной 0,06, $f_{OH^-} \approx 0,81$. Следовательно,

$$a_{OH^-} = 0,04 \cdot 0,81 = 0,0324, \text{ или } 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$4. \text{ рОН} = -\lg 3,24 \cdot 10^{-2} = 1,49$$

$$5. \text{ рН} = 14 - pOH = 14 - 1,49 = 12,51$$

В процессе качественного анализа часто приходится определять величину рН исследуемых растворов. Существует много методов определения рН, простейший из них индикаторный.

В учебных лабораториях качественного анализа последовательно применяют пять индикаторов, изменяющих окраску в следующих областях перехода или интервалах значений рН (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Область перехода и окраска кислотно-основных индикаторов в кислой и щелочной средах

Индикатор	Область перехода	Окраска	
		кислотной формы	щелочной формы
Метиловый оранжевый	3,1 - 4,4	Розовая	Оранжево-желтая
Метиловый красный			
Лакмус	4,4 - 6,2	Красная	Желтая
Феноловый красный	5,0 - 8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	6,8 - 8,0	Желтая	Красная
	8,0 - 10	Бесцветная	Малиновая

Но чаще пользуются лишь тремя индикаторами: метиловым оранжевым, лакмусом и фенолфталеином. Для определения рН отдельным пробам исследуемого раствора последовательно прибавляют по 1-2 капли каждого индикатора и по изменению окраски индикаторов судят о приблизительном значении рН раствора. В настоящее время для определения рН растворов часто пользуются универсальными индикаторами – смесями из нескольких простых индикаторов, позволяющих определять величину рН в широком интервале значений с точностью до 1-2 единиц рН. Универсальный индикатор Кольтгофа состоит из смеси пяти веществ: иметиламиноазобензола, бромтимолового, метилового красного, фенолфталеина и тимолфталеина. В зависимости от величины рН индикатор принимает различные окраски (табл. 2.2).

Универсальный индикатор применяется или в виде раствора, каплю которого смешивают на капельной пластинке с 1-3 каплями исследуемого раствора, или же в виде индикаторной бумаги. К пачке индикаторной бумаги прилагается цветная шкала, показывающая, какие краски принимает бумага при различных величинах рН. Практически рН определяется так: на полоску индикаторной бумаги наносят каплю исследуемого раствора.

Таблица 2.2 – Зависимость окраски индикатора Кольтгофа от рН

рН	Окраска индикатора	рН	Окраска индикатора
2	Красная	7	Желто-зеленая
3	Красно-оранжевая	8	Зеленая
4	Оранжевая	9	Сине-зеленая
5	Желто-оранжевая	10	Фиолетовая
6	Лимонно-желтая		

Полученную окраску индикаторной бумаги сравнивают с окраской шкалы и по шкале определяют рН с точностью до единицы. Для более точного определения рН пользуются приборами Михаэлиса, Алямовского и потенциометрами, методика использования которых дается в учебниках количественного анализа и физической химии.

Буферные системы и их значение в анализе

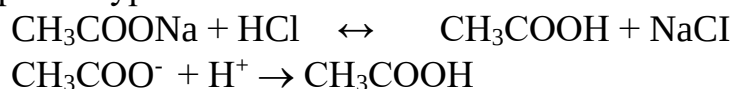
Для поддержания определенной величины рН в исследуемом растворе пользуются буферными системами.

Чаще всего в качестве буферных растворов используют смеси растворов слабых кислот и их солей, или же смеси растворов слабых оснований и их солей, или, наконец, смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения (табл. 2.3).

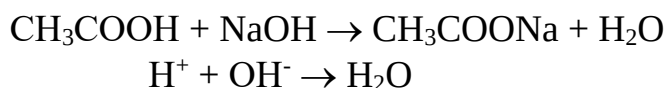
Таблица 2.3 – Буферные растворы, применяемые в анализе

Состав буферной смеси (при молярном соотношении 1 : 1)	Название смеси	рН
Смесь муравьиной кислоты HCOOH и формиата натрия HCOONa	Формиатная смесь	3,8
Смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa ,	Ацетатная смесь	4,7
Смесь дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4	Фосфатная смесь	6,6
Смесь аммиака и хлорида аммония NH_4Cl	Аммонийная смесь	9,25

Способность буферных систем поддерживать постоянство рН при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания основана на том, что одна составная часть буферной системы может взаимодействовать с ионами H^+ кислоты, а другая – с ионами OH^- прибавляемого основания. Вследствие этого буферная система может связывать как H^+ , так и OH^- ионы приливаемых кислот и оснований и до определенного предела сохранять постоянство величины рН. Например, если к ацетатной буферной системе приливать сильную кислоту (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), то пойдет реакция между ацетат-ионом и ионами водорода кислоты, что можно выразить уравнением:

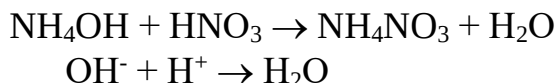


Сильная кислота (HCl или H_2SO_4) замещается слабой уксусной кислотой, посылающей в раствор ничтожно малое количество ионов водорода. При добавлении же к ацетатной буферной системе сильной щелочи (NaOH , KOH) пойдет реакция нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием:

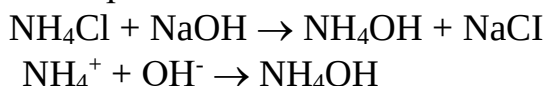


В том и другом случае в растворе существенно не изменяются концентрации ни $[\text{H}^+]$, ни $[\text{OH}^-]$ ионов.

В аммиачной буферной системе протекают следующие реакции. При добавлении сильной кислоты идет нейтрализация раствора аммиака кислотой:



При добавлении сильного основания идет реакция обмена между солью и сильным основанием с образованием слабого основания NH_4OH :



Вычисление рН буферных растворов

Величину рН, создаваемую тем или иным буферным раствором, можно вычислить.

Вычисление рН буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью.

Пример 1. Вычислить рН смеси уксусной кислоты с ее натриевой солью.

Решение.

1. Из уравнения константы ионизации кислоты находим концентрацию ионов водорода:

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

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

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

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

но $-\lg[\text{H}^+]$ есть рН, а $-\lg K$ есть рК – силовой показатель кислоты.

Если при приготовлении буферной системы взять одинаковые концентрации кислоты и соли, то концентрация ионов водорода в таком растворе будет равна константе ионизации кислоты, так как отношение

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 1 \text{ и } [\text{H}^+] = K \cdot 1, \text{ т. е. } [\text{H}^+] = K, \text{ поэтому } \text{pH} = \text{pK}.$$

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

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

Пример 2. Сколько 0,5 М раствора ацетата натрия CH_3COONa нужно прибавить к 100 мл 2М раствора уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы получить буферный раствор с $\text{pH} = 4$?

Решение.

$$1. \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Откуда

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \text{pK} - \text{pH}$$

Подставляем числовые данные и получаем:

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - 4,00 = 0,76$$

Число $\lg 0,76 = 5,754$. Следовательно, отношение концентрации кислоты к концентрации соли должно быть равно $5,754 : 1$.

2. Находим концентрацию кислоты в буферной системе:

в 1000 мл 2 М раствора содержится 2 моль CH_3COOH

в 100 мл 2 М » » 0,2 моль CH_3COOH

3. Зная концентрацию кислоты, находим концентрацию соли в буферной системе; она должна быть равна $0,2 : 5,754 = 0,03475$ (моль).

4. Находим количество 0,5 М раствора ацетата натрия CH_3COONa , содержащего 0,03475 моль:

в 1000 мл 0,5 М раствора содержится 0,5 моль CH_3COONa

в x мл 0,5 М » » 0,03475 моль CH_3COONa

$$x = \frac{0,03475 \cdot 1000}{0,5} = \frac{34,75}{0,5} = 69,5 \text{ (мл)}$$

Пример 3. Вычислить pH раствора, полученного путем смешивания 20 мл 0,05 М. раствора азотистой кислоты HNO_2 и 30 мл 1,5 М раствора нитрита натрия NaNO_2 .

Решение.

1. Находим объем раствора после смешивания кислоты HNO_2 и соли NaNO_2 и их концентрации в полученной смеси;

$$\begin{aligned} V &= 20 + 30 = 50 \text{ (мл)} \\ [\text{HNO}_2] &= \frac{0,05 \cdot 20}{50} = 0,02 \text{ (моль/л)} \\ [\text{NaNO}_2] &= \frac{1,5 \cdot 30}{50} = 0,9 \text{ (моль/л)} \end{aligned}$$

2. По табличным данным находим, что $\text{pK}_{\text{HNO}_2} = 3,29$.

3. Вычисляем pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 3,29 - \lg \frac{0,02}{0,9} = 3,29 - \lg 0,022, \text{ или} \\ \text{pH} &= 3,29 - (\lg 2,2 \cdot 10^{-2}) = 3,29 - (-1,66) = 4,95 \end{aligned}$$

Пример 4. В каких молярных соотношениях следует взять растворы солей состава NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , чтобы получить буферную систему с $\text{pH} = 6$?

Решение.

1. По условию задачи нам известна лишь величина pH. Поэтому по величине pH находим концентрацию ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+] = 6, \text{ или } \lg[H^+] = -6$$

Откуда

$$[H^+] = 10^{-6} (\text{г-ион/л})$$

2. В данной буферной системе в качестве кислоты выступает ион $H_2PO_4^-$, получающийся при диссоциации соли дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 . Константа диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени $K_{2,H_3PO_4} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

3. Зная концентрацию ионов водорода и величину константы диссоциации кислоты, вычисляем отношение концентрации кислоты к концентрации соли в данной буферной системе:

Отсюда молярное отношение солей, составляющих буферный раствор, будет равно:

$$\frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = \frac{[H^+]}{K_{2,H_3PO_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 16,1$$

Вычисление pH буферных систем, образованных слабыми основаниями и их солями.

Для примера возьмем аммиачную буферную систему, представляющую смесь растворов гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl .

1. Запишем уравнение константы ионизации NH_4OH и найдем $[OH^-]$:

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}, \quad [OH^-] = K_{осн} \cdot \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

2. Отсюда находим:

Зная, что $pH + pOH = 14$, получим:

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

Пример 5. Вычислить pH аммиачной буферной системы, содержащей по 0,5 M гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl . Как изменится pH при добавлении, к 1 л этой смеси 0,1 M HCl и при добавлении к 1 л этой смеси 0,1 M NaOH и при разбавлении раствора водой в 10 раз, если $K_{NH_4OH} = 4,75$?

Решение.

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 9,25$$

При добавлении к буферному раствору 0,1 M HCl концентрация NH_4OH уменьшится на 0,1 м и станет равной 0,4 M, а концентрация NH_4Cl возрастет до 0,6 M. Следовательно,

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,4}{0,6} = 9,074$$

При добавлении же 0,1 M NaOH к 1 л смеси концентрация NH_4OH увеличится до 0,6 M, а концентрация NH_4Cl уменьшится до 0,4 M, в результате этого получим:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,6}{0,4} = 9,426$$

При разбавлении буферного раствора водой в 10 раз будем иметь:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 9,25$$

Пример 6. Вычислить рОН и рН раствора, содержащего в 1л 8,5 г аммиака NH_3 и 107 г хлорида аммония.

Решение.

1. Находим молярные концентрации аммиака и хлорида аммония:

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

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{107}{53,5} = 0,2 \text{ (моль/л)}$$

2. Вычисляем величину рОН:

$$pOH = 4,75 - \lg \frac{0,2}{2} = 4,75 - \lg 0,1 = 5,75$$

$$pH = 14 - 5,75 = 8,25$$

Буферная емкость

Способность буферных систем сохранять постоянство рН определяется его буферной емкостью. Она измеряется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л буферной системы раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси. По мере добавления к буферному раствору кислоты или щелочи устойчивость раствора к изменению рН постепенно уменьшается вследствие уменьшения концентрации одного из компонентов. Чтобы действие буферной системы было достаточно эффективным, т. е. чтобы буферная емкость раствора изменялась не слишком сильно, концентрация одного компонента не должна превышать концентрацию другого компонента больше чем в 10 раз.

Буферные системы широко и разносторонне используются в аналитической химии. Состав буферных систем довольно разнообразен, поэтому имеется широкий выбор их. Для создания и поддержания величины рН к исследуемому раствору добавляют ту или иную буферную смесь. Так, аммиачная буферная система используется для осаждения гидроксида алюминия, который при применении чистого раствора аммиака частично растворяется в его избытке.

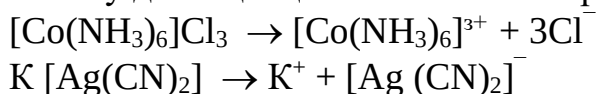
Ацетатный буферный раствор используется при осаждении ионов бария бихроматом калия в присутствии ионов стронция и кальция.

Формиатный буферный раствор используется для осаждения ионов цинка сероводородом.

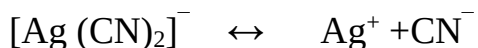
Многие аналитические реакции с органическими реактивами, характеризующиеся образованием окрашенных соединений, проводятся при строго определенной величине pH. Например, при обнаружении катиона Ni^{2+} диметилглиоксимом (реактив Чугаева) используется ацетатная буферная система с $\text{pH} = 5$.

1 Диссоциация комплексных ионов

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя. Так, комплексы-электролиты в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Этот процесс протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Образовавшиеся комплексные ионы подвергаются: вторичной электролитической ионизации, которая протекает по типу слабых электролитов, т. е. в незначительной степени:



Применив закон действия масс к образовавшейся равновесной системе, получим:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-},$$

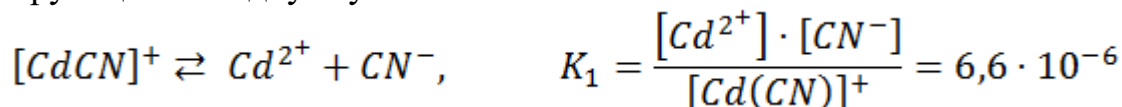
Константа ионизации комплексного иона характеризует его устойчивость и одновременно способность ионизировать на простые составляющие его ионы, вследствие этого она и получила название константы нестойкости.

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_a[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Полученная константа называется термодинамической, константой нестойкости.

Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости. Например, для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:



$$[Cd(CN)_2] \rightleftharpoons [CdCN]^+ + CN^-, \quad K_2 = \frac{[CdCN]^+ \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_2]} = 3,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_3]^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_2] + CN^-, \quad K_3 = \frac{[Cd(CN)_2] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_3]^-} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^- + CN^-, \quad K_4 = \frac{[Cd(CN)_3]^- \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 6,4 \cdot 10^{-4}$$

Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

В справочниках по химии обычно приводятся не сами константы нестойкости, а их показатели, т. е. логарифмы констант, взятые с обратными знаками.

Чтобы найти величину константы нестойкости, необходимо найти число по данному отрицательному логарифму. Например, рК 1, 2, 3, 4-го комплексов $[Cd(CN)_4]^{2-}$ равен 17,11. Следовательно, чтобы найти число по данному отрицательному логарифму, необходимо последний преобразовать. Прделав это, получим: $-\lg 17,11 = 18,89$. По найденному логарифму находим число. Если $\lg$ числа равен 18,89, то число равно $7,76 \cdot 10^{-18}$, которое и является общей константой нестойкости. Рассмотрим еще несколько примеров.

Пример 1.

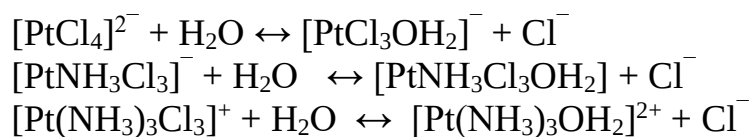
рК 1, 2, 3, 4, 5, 6-го комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равен 35,21. Найти константу нестойкости.

Решение.

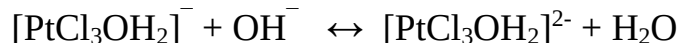
1. рК - отрицательный десятичный логарифм константы нестойкости. Следовательно, $pK = -\lg K_{\text{нест.}}$. Отсюда $\lg K_{\text{нест.}} = -pK$. В данном примере $\lg K_{\text{нест.}} = -35,21$. Преобразуем отрицательный логарифм и получаем: $\lg K_{\text{нест.}} = 36,79$; откуда $K_{\text{нест.}} = 6,16 \cdot 10^{-36}$

Так как величина константы нестойкости очень мала, то комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является весьма устойчивым.

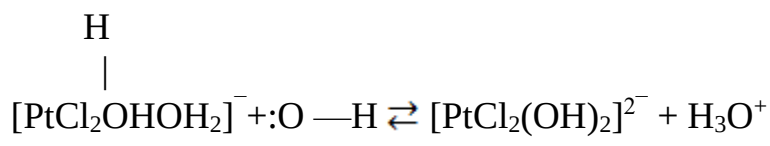
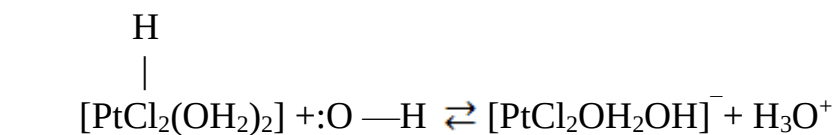
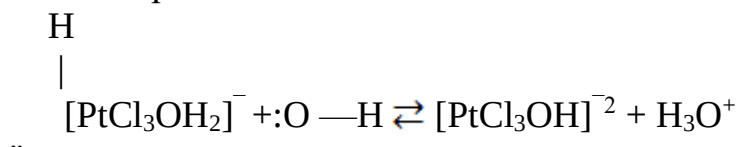
Величина, обратная константе нестойкости, называется общей или суммарной константой устойчивости. Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов. Кроме равновесий процессов диссоциации, для комплексных ионов характерно наличие в растворе сольватационных равновесий, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя. Так, по данным А. А. Гринберга, комплексные ионы платины $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtNH_3Cl_3]^-$, $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ и др., вступая в реакцию обмена с водой, образуют аквакомплексы:



Образовавшиеся аквакомплексы представляют собой слабые кислоты, способные взаимодействовать с гидроксидами с образованием гидроксокомплексов:



Кроме этого, аквакомплексы способны вступать во взаимодействие с водой с образованием гидроксокомплексных ионов и ионов гидроксония, что приводит к установлению равновесия кислотно-основного типа



Подобно ступенчатой ионизации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия выражены более резко, чем последующие. В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационное равновесие устанавливается более медленно. Но поскольку сольватационные процессы протекают в ограниченных размерах и еще далеко не изучены, то ими обычно пренебрегают и рассматривают лишь равновесия, обусловленные процессами ионизации комплексов, и в первую очередь процессами вторичной электролитической ионизации, характеризующейся константой нестойкости комплексов.

2. Равновесие в растворах с участием реакций комплексообразования.

В практике качественного анализа комплексные соединения используются в качестве реагентов для открытия целого ряда катионов и анионов.

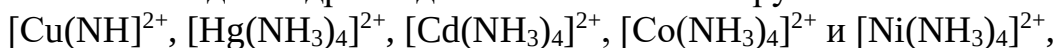
Для открытия ионов Fe^{2+} пользуются гексациано-(III)ферратом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ионов Fe^{3+} – гексациано-(II)ферратом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ионов Co^{2+} – тетрародано-(II) меркуратом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и т. д.

Еще более широко используется сам процесс комплексообразования, протекающий с использованием как неорганических, так и органических

реагентов, образующих с катионами комплексные и внутрикомплексные соединения.

Почти все специфические и узкоизбирательные реакции ионов, а также капельные и микрокристаллоскопические реакции основаны на образовании или окрашенных, или малорастворимых комплексов.

Процесс комплексообразования используется также для разделения аналитических групп и подгрупп катионов и отделения одних ионов от других. Так, в кислотно-щелочной системе анализа катионов шестая группа отделяется от пятой группы действием избытка гидроксида аммония NH_4OH . При этом образуются растворимые комплексные аммиакаты легко отделяемые от осадка гидроксидов катионов пятой группы:



В практике качественного анализа известно много примеров, когда одни ионы мешают открытию других. Например, ионы Cu^{2+} мешают открытию ионов Cd^{2+} действием сероводорода H_2S ; ионы Fe^{3+} — открытию Co^{2+} действием роданида аммония.

Во всех этих случаях мешающие ионы или удаляются, или же маскируются. Удаление ионов из исследуемого раствора довольно сложно и требует много времени, так как необходимо их сначала осадить, а затем полученный осадок отфильтровать. Гораздо проще и быстрее проводится маскирование ионов. Сущность маскирования сводится к связыванию их в тот или иной прочный комплекс, в результате чего обычные свойства мешающих ионов перестают проявляться. Например, если к смеси катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} прилить избыток KCN , то образуются растворимые бесцветные комплексные цианиды $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Аналогичным способом маскируют ионы Fe^{3+} , мешающие открытию катионов Co^{2+} и Ni^{2+} в присутствии NH_4OH . Для маскирования ионов Fe^{3+} к исследуемому раствору приливают или раствор фторида аммония, образующего устойчивый фторидный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ с $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-17}$, или же раствор оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который образует с ионами Fe^{3+} комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с $K_{\text{нест}} = 6,31 \cdot 10^{-21}$.

Еще более устойчивый комплекс образуется при приливании избытка ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), или комплексона — 3 с $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-26}$. Ионы Fe^{3+} в присутствии избытка ЭДТА не образуют с роданид-ионами окрашенного комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, а также не образуют осадка с гидроксидами NaOH и KOH . Таким образом, ионы Fe^{3+} перестают мешать открытию Co^{2+} , Al^{3+} и Ni^{2+} характерными для них реакциями.

Ионы Ag^+ легко маскируются избытком NH_4OH , который с Ag^+ образует комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с $K_{\text{нест}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$. В полученном растворе серебро не открывается ни хроматом калия, ни хлоридом калия, но легко открывается действием бромида калия, иодидом калия и сероводородом.

При помощи ЭДТА можно произвести маскировку ионов Pb^{2+} и в присутствии их открыть ион Ba^{2+} действием хромата калия или дихромата калия, так как $K_{\text{нест}} \text{ Pb ЭДТА} = 9,12 \cdot 10^{-19}$, в то время как, $K_{\text{нест}} \text{ Ba ЭДТА} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Одним из наиболее универсальных маскирующих агентов является трифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Он образует растворимые комплексы со многими катионами, в том числе с Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} и др. Все эти катионы в присутствии трифосфата натрия не осаждаются гидроксидами NaOH , KOH , аммиаком, фосфатами, карбонатами и боратами. Однако трифосфат натрия не может замаскировать осаждение сульфидов Ag^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , так как эти катионы образуют с серой более прочные связи, чем с кислородом.

В реакциях маскирования большое значение имеют относительная концентрация и комплексообразующие свойства как самого маскируемого иона, так и маскирующего реагента. Устойчивость комплекса, содержащего замаскированный ион, определяется отношением величины его константы нестойкости к произведению растворимости соединений, которые могут образоваться при взаимодействии комплекса с используемыми реагентами. Чем меньше растворим осадок, чем меньше величина его произведения растворимости, тем труднее найти маскирующий реагент, способный предотвратить образование осадка.

Например, используя аммиак, можно замаскировать ион Ag^+ в реакциях с хроматами K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и с хлоридом калия KCl ; используя цианид-ионы, можно замаскировать серебро в реакциях с бромидом калия KBr и с иодидом калия KI , но нельзя замаскировать его в реакциях с сероводородом H_2S и с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, так как $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$, а $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$.

Все рассмотренные примеры относились к маскированию катионов, но этот же метод можно использовать и для маскирования анионов. Так, цианид-ион маскируется при введении в раствор ионов Hg^{2+} , с которыми он образует недиссоциирующее соединение - цианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и комплекс $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ с $K_{\text{нест}} = 3,09 \cdot 10^{-42}$.

Сульфит-ион SO_3^{2-} не обнаруживает многих своих свойств в присутствии формальдегида, образуя с ним продукт присоединения.

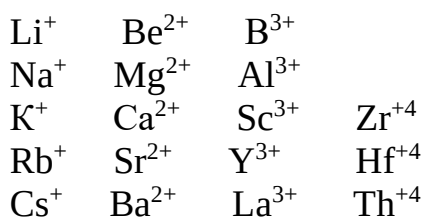
Органические реагенты, их классификация и применение в анализе

Органические реагенты находят все более и более широкое применение как в качественном, так и в количественном анализе. Это объясняется тем, что они обладают высокой чувствительностью и селективностью своего действия. Данные вещества широко используются как в обычном пробирочном методе анализа, так и в капельном, фотометрическом и хроматографическом методах анализа. В гравиметрическом (весовом) анализе они применяются в качестве реагентов-осадителей, обладающих большой молекулярной массой, при относительно небольшом содержании осаждаемого иона, что значительно повышает точность гравиметрических определений; в титриметрическом (объемном) анализе – в качестве рабочих титрованных растворов, с помощью которых быстро и точно определяется значительное число катионов. На использовании органических реагентов-

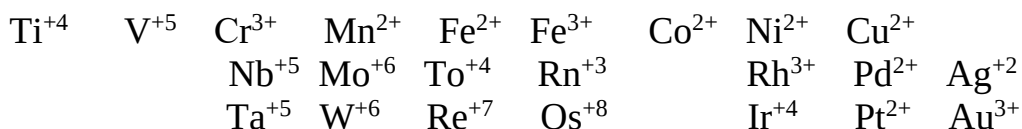
комплексонов основана комплексометрия. Еще большее количество органических реагентов используется в качестве различных индикаторов.

После работ Л. А. Чугаева в Советском Союзе и за рубежом проведена огромная работа по выявлению специфичности функциональных групп органических реагентов. С этой же целью классифицированы катионы металлов по их электронной конфигурации, в которой катионы металлов в зависимости от их электронной структуры подразделены на три основные группы, отражающие химико-аналитические свойства их.

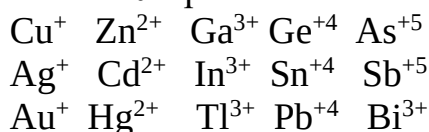
1. Ионы с электронной конфигурацией благородных (инертных) газов:



2. Ионы переходных металлов с частично заполненными *d*- или *f*-орбиталями:



3. Ионы с заполненными *d*-орбиталями:



Многочисленными исследованиями установлено, что катионы, имеющие электронные конфигурации благородных (инертных) газов, предпочтительно реагируют с кислородсодержащими лигандами, включающими следующие функциональные группировки атомов в молекулах органических реагентов: карбоксильную, карбонильную, гидроксильную, фенольную и оксихиноидную, или их сочетания. Примером органических реагентов, содержащих названные функциональные группировки атомов, могут служить ализарин, алюминон, магнезон, родизонат натрия и др.

Катионы переходных металлов образуют более устойчивые комплексы с лигандами, содержащими поляризующиеся группировки атомов типа первичной —NH₂, вторичной = NH и третичной = N— аминогрупп, нитрозогруппы — N = O, азогруппы — N = N —, гидразогруппы — NH —NH —, оксимной группы — C = NOH, или же с соединениями, содержащими гетероциклические атомы азота.

Примером органических реагентов на катионы переходных металлов могут служить диметилглиоксим, купрон, дипиридил, оксихинолин, комплексон (III) и др.

Катионы с заполненными *d*-орбиталями и катионы, имеющие инертную s^2 -пару электронов, также предпочтительно взаимодействуют с легкополяризуемыми лигандами, содержащими следующие функциональные группировки атомов: сульфгидрильную группу

— C—SH , а также тиогруппу —C=S ,

или же с органическими реагентами, содержащими сочетание этих группировок с аминогруппами. Примером таких индикаторов являются дитизон, диэтилдитиокарбамат, рубеоновая кислота, тиоцетамид, тионалид и др.

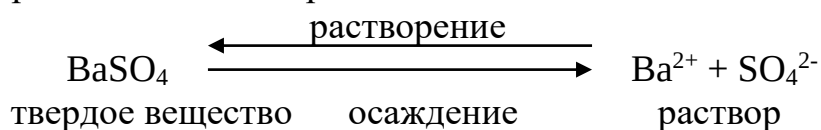
Однако необходимо отметить, что названные типы лигандов, предпочтительные для отдельных групп катионов, не имеют абсолютного значения. Наоборот, все лиганды взаимодействуют со всеми ионами металлов в степени, зависящей от природы донорных групп лиганда. Поэтому многие органические реагенты вступают во взаимодействие с катионами первой, второй и третьей групп, т. е. с катионами, имеющими различные электронные конфигурации.

Изучая реакции органических реагентов с неорганическими ионами физико-химическим методом (треугольная диаграмма «Состав - свойство»), Ф. М. Шемякин установил, что, наибольшее значение имеет специфичность условий реакции, а не специфичность реагентов. Меняя условия проведения реакций, находя оптимальные концентрации реагирующих веществ, pH раствора, температуру, условия осаждения и растворения, а также используя процессы сорбции и ионного обмена, можно подобрать для каждого элемента специфические условия его определения наиболее характерными органическими реагентами.

Произведение растворимости

При изучении качественного анализа приходится постоянно иметь дело с реакциями осаждения и растворения осадков и пользоваться *произведением растворимости*. Чтобы разобраться в этом понятии, рассмотрим пример. Малорастворимую соль сульфат бария BaSO_4 , поместим в стакан с водой. При соприкосновении соли с водой начинается процесс растворения, механизм которого можно представить так; ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , составляющие поверхностный слой кристаллической решетки сульфата бария, будут притягивать дипольные молекулы воды и, взаимодействуя с ними, начнут переходить в раствор в виде гидратированных ионов. Гидратированные ионы по мере накопления будут сталкиваться с поверхностью кристаллов осадка и, испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов его, будут в какой-то степени дегидратироваться и осаждаться.

Следовательно, процесс растворения — обратимый процесс, сопровождающийся процессом осаждения:



Протекание взаимно противоположных процессов приводит к состоянию динамического равновесия, при котором скорость осаждения ионов становится равной скорости растворения осадка. При наступлении равновесия концентрация гидратированных ионов в растворе перестает расти, а оставшийся осадок твердой фазы -уменьшаться. Получается насыщенный раствор. Характерной особенностью процессов, протекающих в гетерогенной системе, является то, что столкновения между ионами растворенного вещества и кристаллами осадка происходят лишь на поверхности фаз, а не по всей толще реагирующих веществ.

По закону действия масс скорость растворения твердого вещества (v_1) прямо пропорциональна величине поверхности твердого тела (p) формула 2.8:

$$v_1 = k \cdot p \quad (2.8)$$

где k – коэффициент пропорциональности, p -величина поверхности твердой фазы.

При установившемся равновесии и постоянной температуре величину поверхности твердой фазы можно считать постоянной, равной 1. Тогда можно принять, что $v_1 = k_1$ т. е. что скорость растворения зависит только от природы растворяемого электролита.

Скорость осаждения ионов на поверхности кристаллов будет пропорциональна поверхности твердой фазы, концентрации и скорости движения ионов в растворе. Так как поверхность твердой фазы равна 1, то скорость осаждения (2.9) (v_2) будет определяться концентрацией и скоростью движения ионов, т. е. активностью ионов (a). Следовательно,

$$v_2 = k_1 \cdot a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \quad (2.9)$$

При установившемся равновесии скорость осаждения равна скорости растворения $v_2 = v_1$, следовательно формула 2.10:

$$k_2 \cdot a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = k_1 \quad (2.10)$$

Перенеся константы скорости в правую часть уравнения, получим (2.11):

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Коэффициенты пропорциональности k_1 и k_2 при постоянной температуре – величины постоянные, следовательно, и отношение их есть величина постоянная. Обозначим отношение k_1 / k_2 через ПР и тогда получим окончательное выражение 2.12:

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = ПР_{BaSO_4} \quad (2.12)$$

Так как константа ПР характеризует способность электролита растворяться и равняется произведению активностей ионов в растворе, то ее назвали *произведением растворимости*. При постоянной температуре произведение растворимости – величина постоянная, характерная для каждого электролита.

Произведение растворимости электролита, состоящего из большего числа ионов, чем бинарный, равно произведению активностей всех его ионов, например: $PP_{MgNH_4PO_4} = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{NH^+} \cdot a_{PO_4^{3-}}$

Произведение растворимости электролитов, посылающих в раствор по несколько одноименных ионов, равно произведению активностей ионов, взятых в степенях, равных соответствующим коэффициентам, например: $PP_{Pb_3(PO_4)_2} = a^3 Pb^{2+} \cdot a^2 PO_4^{3-}$.

Если в выведенном уравнении $PP_{BaSO_4} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$ заменить активности ионов произведением молярных концентраций их на коэффициент активности, то получится уравнение:

$$PP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}.$$

Так как сульфат бария – малорастворимый электролит, то молярные концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе весьма малы. А это значит, что и силы межионного взаимодействия также малы и практически не оказывают влияния на подвижность и химическую активность ионов. Поэтому без заметной погрешности можно объяснить, что $f_{Ba^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 1$.

Отбросив коэффициент активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , получим приближенное уравнение, которым обычно и пользуются на практике (2.13):

$$PP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (2.13)$$

Хорошо растворимые электролиты посылают в раствор большое количество ионов, между которыми начинает проявляться электростатическое взаимодействие и взаимодействие ионов с ионами воды. В этом случае коэффициенты активности (f) будут меньше единицы, поэтому заменять активность ионов их концентрациями нельзя. Не рекомендуется заменять активность ионов концентрациями и в отношении малорастворимых электролитов, когда, кроме них, в растворе присутствуют другие сильные электролиты, повышающие ионную силу раствора и тем самым оказывающие влияние на величину коэффициентов активности.

Однако в практике качественного анализа, где вычисления, основанные на произведении растворимости, не требуют большой точности, часто пользуются упрощенными, приближенными формулами и при вычислениях среднерастворимых электролитов, не считаясь с вытекающей отсюда погрешностью.

Произведение растворимости имеет большое значение в аналитической химии. Применение его позволяет разобраться в целом ряде весьма сложных процессов, а именно: в процессах образования и растворения осадков, в действии одноименного иона на растворимость, понять сущность солевого эффекта, разобраться в процессах дробного осаждения ионов и т. д.

По растворимости в воде все электролиты условно подразделяются на три группы: малорастворимые, с растворимостью, меньшей $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; среднерастворимые, с растворимостью, меньшей $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; хорошо растворимые, с растворимостью, большей $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Влияние одноименных и других ионов на растворимость электролитов. Солевой эффект.

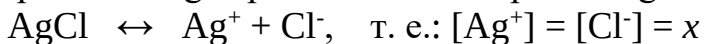
Если к насыщенному раствору электролита прилить раствор другого электролита, содержащего общий, или одноименный, ион, то произведение концентраций ионов превысит величину произведения растворимости, раствор станет пересыщенным, а пересыщенные растворы при стоянии выделяют часть растворенного вещества в виде осадка. Например, если к насыщенному раствору сульфата кальция CaSO_4 будем приливать понемногу концентрированный раствор серной кислоты, все время перемешивая содержимое цилиндра палочкой, то через некоторое время выпадает белый кристаллический осадок сульфата кальция CaSO_4 . Таким образом, в полном согласии с правилом произведения растворимости растворимость сульфата кальция CaSO_4 в присутствии серной кислоты оказывается меньшей, чем в чистой воде. То же самое происходит и в других случаях, т. е. растворимость электролитов понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом.

Сделаем количественный расчет влияния одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

Пример 1. Вычислить растворимость хлорида серебра AgCl в чистой воде и в 0,01 н. растворе хлорида калия KCl без учета и с учетом коэффициентов активности.

Решение.

1. Вычислим молярную растворимость хлорида серебра AgCl в воде. Произведение растворимости: $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$. Примем молярную растворимость AgCl равной x . Растворение AgCl отражает схема:



$$x = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,334 \cdot 10^{-5} (\text{моль/л})$$

2. Вычислим растворимость AgCl в 0,01 М растворе KCl без учета коэффициентов активности. Примем концентрацию ионов серебра, получающихся при растворении AgCl , равной x . Тогда концентрация ионов Cl^- будет равна: 0,01 г-ион/л за счет диссоциации хлорида калия KCl и x г-ион/л за счет растворимости хлорида серебра AgCl , а всего $(0,01 + x)$ г-ион/л. Следовательно,

$$[\text{Ag}^+] = x, [\text{Cl}^-] = (0,01 + x)$$

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = x \cdot (0,01 + x) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Так как величина x в выражении концентрации ионов Cl^- по сравнению с 0,01 очень мала, то ею можно пренебречь и написать полученное уравнение в следующем виде:

$$x \cdot 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ в } 0,01 \text{ л раствора.}$$

$$\text{Отсюда } x = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})$$

Вычислим растворимость AgCl в 0,01 М растворе KCl с учетом коэффициентов активности.

Найдем ионную силу раствора μ она будет определяться концентрацией (KCl) в растворе. Концентрации же ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$,

получающихся при растворении AgCl , так малы, что не будут влиять на величину ионной силы раствора. Следовательно.

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

. По таблице 2.2 находим, что для 0,01 н. раствора

$$f_{\text{K}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,90$$

$$x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01 \cdot 0,90^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,0081} = 220 \cdot 10^{-10}, \text{ или } 2,20 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})$$

Сопоставляя молярную растворимость хлорида серебра в воде и в 0,01 М растворе хлорида калия KCl , мы видим, что растворимость AgCl в 0,01 М растворе KCl , вычисленная без учета коэффициентов активности приблизительно в 750 раз меньше, чем в чистой воде, а при вычислении с учетом, коэффициентов активности приблизительно в 600 раз меньше, чем в чистой воде:

Следовательно, прибавление одноименных ионов оказывает влияние на растворимость малорастворимых электролитов и способствует более полному осаждению твердой фазы, что и используется в анализе.

Солевой эффект

Солевым эффектом называется повышение растворимости малорастворимых солей в системе осадок – раствор при добавлении к ним других сильных электролитов. Установлено, что растворимость сульфата свинца PbSO_4 увеличивается при добавлении к его насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с осадком, растворов нитрата калия KNO_3 , нитрата натрия NaNO_3 , и притом тем сильнее, чем больше концентрация добавляемой соли.

Растворимость хлорида таллия TlCl_3 увеличивается при добавлении сульфата калия K_2SO_4 или нитрата калия KNO_3 , а растворимость сульфата серебра Ag_2SO_4 сильно увеличивается при добавлении азотной кислоты HNO_3 , несколько меньше при добавлении нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и еще меньше при добавлении нитрата калия KNO_3 (рис. 2.2).

Это приводит к тому, что растворимость малорастворимого электролита становится больше величины произведения растворимости данного электролита в чистой воде.

Таким образом, по теории сильных электролитов солевой эффект обусловлен уменьшением коэффициентов активности вследствие повышения ионной силы раствора при добавлении посторонних электролитов. Так как величина ионной силы раствора зависит не только от концентрации, но и от величины зарядов ионов, то разные электролиты, прилитые в одинаковом количестве, дают разный солевой эффект.

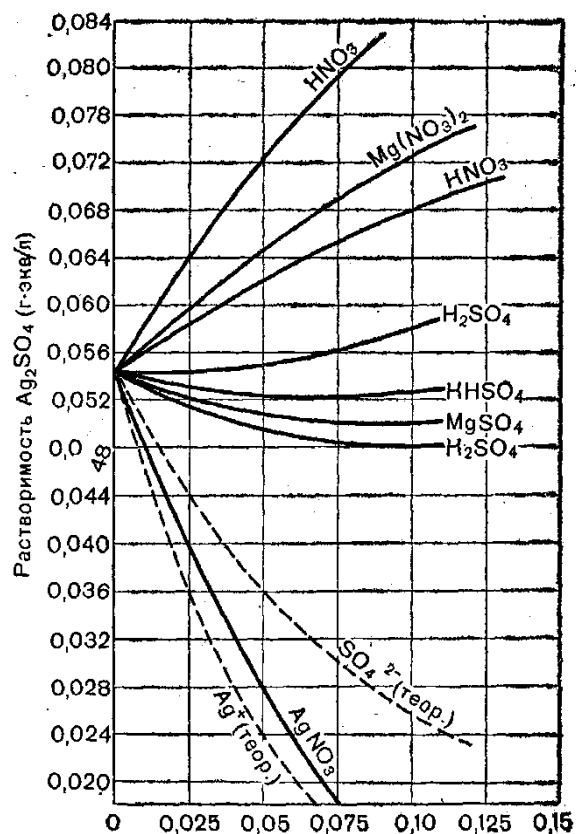


Рисунок 2.2 – Влияние кислот и солей на растворимость Ag_2SO_4

Образование и растворение осадков

Произведение растворимости позволяет по концентрациям реагирующих веществ рассчитывать возможность образования и растворения осадков при протекании реакций обмена, а также вычислять полноту осаждения определяемых ионов.

Допустим, что мы смешиваем раствор соли свинца с любым растворимым хлоридом, например KCl . При этом ионы свинца, сталкиваясь с хлорид-ионами, будут образовывать среднерастворимый электролит хлорида свинца PbCl_2 . Однако выпадение осадка будет зависеть от произведения активностей ионов $a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ в растворе и величины произведения растворимости хлорида свинца PbCl_2 , равной $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Если произведение активностей ионов свинца и хлорид-ионов будет превышать величину $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$, осадок PbCl_2 будет выпадать, а при обратном соотношении осадок хлорида свинца образовываться не будет. Рассмотрим пример.

Пример 1. Выпадет ли осадок при смешивании 0,05 М раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с 0,5 М раствором хлорида калия KCl ?

Решение.

1. Концентрации ионов свинца и хлора в момент сливания будут равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}, [\text{Cl}^-] = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

2. Произведение концентрации ионов в этом случае равно:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2,5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,56 \cdot 10^{-3}$$

Полученная величина почти в 100 раз превышает величину произведения растворимости хлорида свинца ($1,6 \cdot 10^{-5}$). Поэтому раствор окажется пересыщенным в отношении данной соли и часть хлорида свинца выпадет в осадок.

При протекании реакций обмена осадок трудно- и среднерастворимых электролитов образуется в том случае, если произведение концентраций (произведение активностей) ионов в растворе превышает величину его произведения растворимости при данной температуре. Однако выпадение осадка может начаться не сразу после сливания соответствующих растворов, а спустя некоторое время, так как при сливании растворов могут образоваться пересыщенные растворы, которые лишь при стоянии или при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой выделяют осадок.

При использовании в анализе амфотерности гидроксидов необходимо знать интервал рН, в котором происходит образование и полное осаждение их.

Пример 2. При какой величине рН начнется осаждение гидроксида цинка из 0,1 М раствора его соли, если $\text{PP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$.

Решение.

1. Напишем уравнение произведения растворимости гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$\text{PP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-18}.$$

2. Найдем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-1}}} = 8,42 \cdot 10^{-9} \text{ (г-ион/л)}$$

3. По концентрации $[\text{OH}^-]$ находим величину рОН;

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 8,42 \cdot 10^{-9} = 8,075$$

4. Зная величину рОН, находим рН:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 8,075 = 5,925 \approx 5,9$$

Итак, осаждение гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ из 0,1 М раствора соли цинка начинается при рН, равном 5,9.

Пример 3. При какой величине рН осаждение гидроксида цинка будет практически полным?

Решение.

1. Из уравнения произведения растворимости гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ находим концентрацию $[\text{OH}^-]$, учитывая, что осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона не будет превышать $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

2. По концентрации $[\text{OH}^-]$ находим рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 2,665 \cdot 10^{-6} = 5,57$$

3. Зная рОН, вычисляем рН:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,57 = 8,43$$

Допустим, что необходимо растворить осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, для того чтобы открыть ион Mg^{2+} в растворе. Раствор, соприкасающийся с осадком, является насыщенным относительно гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. А это значит, что произведение концентраций ионов $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ равно $6,0 \cdot 10^{-10}$. Чтобы растворить осадок, необходимо тем или иным способом нарушить равновесие между осадком и раствором:

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-.$$

осадок раствор

- связывание одного иона в

примере, если к раствору прили

вают с гидроксид-ионами; тем

$$\begin{array}{lcl} \text{Mg(OH)}_2 & \leftrightarrow & \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \\ 2\text{HCl} & \leftrightarrow & 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \\ & & \uparrow \downarrow \\ & & 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Такого же результата можно добиться путем введения в раствор соли аммония, ионы аммония будут связывать гидроксид-ионы в слабоионизирующее соединение:



Малорастворимые основания ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.) легко растворяются в минеральных кислотах, но не растворяются в солях аммония. Малорастворимые кислоты типа H_2SiO_3 , H_2WO_4 , нерастворимые в воде и минеральных кислотах, легко растворяются в

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH} &\rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaOH} &\rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} \text{BaCrO}_4 + 2\text{HCl} &\rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4 \\ 3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 &\rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S}\downarrow + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Малорастворимые соли сильных кислот, например сульфаты щелочноземельных металлов и свинца (BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4), галогениды серебра (AgCl , AgBr , AgI) и др., нерастворимые в минеральных кислотах и щелочах, приходится переводить в другие соединения.

Малорастворимые оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 и др. сплавляют с гидросульфатом натрия NaHSO_4 , или гидросульфатом калия KHSO_4 , или же с пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Для этого берут около 20-50 мг хорошо измельченного оксида, помещают в микротигель, добавляют около 0,2 - 0,5 г одной из названных солей и тщательно перемешивают. Затем полученную смесь нагревают (700°C) до расплавления смеси и получения прозрачного расплава. Если расплавленная масса затвердеет, то после охлаждения добавляют 3-5 капель концентрированной серной кислоты и вновь повторяют сплавление. Остывший плав растворяют при нагревании в воде. Для ускорения растворения можно добавить несколько капель серной или соляной кислоты. Если плав не растворяется в воде и при добавлении кислот, то вещество содержит или кремниевую кислоту H_2SiO_3 , или силикаты, или же диоксид олова SnO_2 , или сульфаты бария, стронция, свинца. В кислотах не растворяются оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 , дисульфид олова SnS_2 ; они растворяются только при продолжительной обработке их царской водкой или смесью Комаровского (концентрированная HCl с H_2O_2).

Для растворения диоксида кремния SiO_2 и силикатов, не разлагаемых кислотами, пользуются или методом сплавления их с карбонатом натрия и последующей обработкой плава соляной кислотой, или же фтороводородной кислотой.

Исследуемое вещество растирают в тончайший порошок, смешивают в платиновом тигле с 5-6-кратным количеством карбоната натрия Na_2CO_3 или со смесью карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 и нагревают на горелке до образования прозрачной массы. Затем платиновый тигель переносят в пламя паяльной горелки и прокаливают в течение 10—15 мин. Чтобы сплавленная масса легко отставала от стенок тигля, его помещают в фарфоровую чашку с холодной дистиллированной водой. Полученный плав обрабатывают хлороводородной кислотой HCl . Выделившуюся метакремниевую кислоту H_2SiO_3 отделяют центрифугированием, а фильтрат анализируют отдельно.

При обработке силикатов фтороводородной кислотой реакцию ведут в присутствии концентрированной серной кислоты и при нагревании:



После 2-3-кратного выпаривания смеси и полного удаления четырехфтористого кремния SiF_4 оставшийся осадок растворяют в воде и проводят анализ раствора.

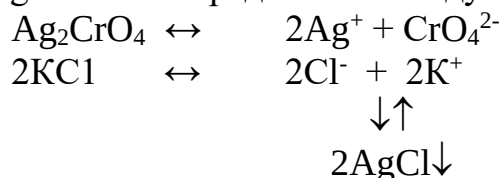
Для растворения труднорастворимых солей часто пользуются реакциями комплексообразования.

Превращение одних малорастворимых электролитов в другие

В качественном анализе довольно часто приходится производить превращение одних малорастворимых электролитов в другие. Указанные процессы можно понять, исходя из произведения растворимости. Например,

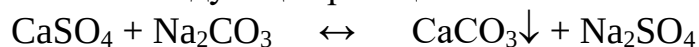
если к равновесной системе, состоящей из насыщенного раствора и осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 , прилить избыток раствора KCl и содержимое взболтать, то кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 превращается в белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl

Причину этого превращения понять нетрудно. Раствор над осадком Ag_2CrO_4 содержит ионы Ag^+ и анионы CrO_4^{2-} . При добавлении раствора KCl ионы Ag^+ будут сталкиваться с анионами Cl^- , а так как растворимость AgCl во много раз меньше, чем растворимость Ag_2CrO_4 , то концентрация ионов Ag^+ в растворе окажется достаточной, чтобы превысить величину произведения растворимости хлорида AgCl , который и выпадет в осадок. Удаление ионов Ag^+ из раствора в виде AgCl делает этот раствор ненасыщенным в отношении Ag_2CrO_4 , вследствие чего осадок Ag_2CrO_4 будет растворяться. Перешедшие в раствор ионы Ag^+ вновь будут связываться ионами Cl^- и переходить в осадок. При наличии избытка KCl этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок Ag_2CrO_4 не растворится, а AgCl не перейдет в осадок. Процесс превращения хромата серебра Ag_2CrO_4 в хлорид серебра AgCl можно представить следующей системой равновесий:



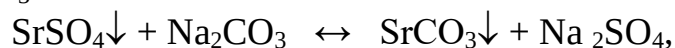
По такой же схеме происходит превращение и других малорастворимых электролитов в другие, еще менее растворимые.

Большое практическое значение имеет растворение малорастворимых осадков, например сульфатов бария, стронция и кальция. Сульфаты названных катионов, как соли сильной кислоты, нерастворимы ни в кислотах, ни в щелочах. Чтобы растворить сульфаты, их сначала превращают в карбонаты, которые легко растворяются даже в уксусной кислоте. Превращение сульфатов в карбонаты производят действием концентрированного раствора карбонатов натрия Na_2CO_3 при нагревании. При этом имеет место следующая реакция:



Эта реакция идет легко и практически до конца в направлении слева направо, так как $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ равно $4,8 \cdot 10^{-9}$, почти в 5000 раз меньше $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$, равного $2,37 \cdot 10^{-5}$.

Труднее происходит превращение сульфата стронция SrSO_4 в карбонат стронция SrCO_3 :



так как разница произведений растворимости $\text{PP}_{\text{SrCO}_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ значительно меньше, чем для соответствующих солей кальция.

Если сопоставить величину $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ и $\text{PP}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$, то может показаться, что превратить сульфат бария в карбонат бария нельзя. И действительно, реакция эта сама по себе не идет, так как слабая угольная

кислота не может вытеснить из солей более сильную серную кислоту, да и растворимость сульфата бария меньше растворимости карбоната бария. Но если учесть закон действия масс и действовать на осадок сульфата бария BaSO_4 большим избытком карбоната натрия Na_2CO_3 , то можно вызвать смещение равновесия слева направо и получить осадок карбоната бария BaCO_3 :



Осадок карбоната бария BaCO_3 образуется тогда, когда произведение растворимости его окажется превышенным, т. е.

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$$

В этом неравенстве концентрация ионов Ba^{2+} определяется растворимостью BaSO_4 и равна:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Следовательно, мы можем увеличивать только концентрацию ионов $[\text{CO}_3^{2-}]$ и добиваться, чтобы отношение $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} / [\text{CO}_3^{2-}]$, стало меньше отношения $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} / [\text{SO}_4^{2-}]$, т.е.:

Преобразуя полученное неравенство, мы можем написать;

Подставив в это неравенство числовые значения произведений растворимости, получим:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}}, \text{ т. е. } \frac{51 \cdot 10^{-10}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 46,4 (\text{раза})$$

Итак, для осуществления превращения BaSO_4 в BaCO_3 необходимо, чтобы концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе в 46,4 раза превышала концентрацию ионов SO_4^{2-} . Добиться этого вполне возможно, так как молярная растворимость $[\text{BaSO}_4]$ весьма мала; следовательно, и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе тоже очень мала и равна 10^{-5} г-ион/л. Значит, для превращения BaSO_4 в BaCO_3 достаточно иметь раствор Na_2CO_3 , с концентрацией $46,4 \cdot 10^{-5}$, или $4,64 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Практически же пользуются 1–1,5 М раствором Na_2CO_3 . Однако, несмотря на применение концентрированного раствора соды, превращение сульфата бария BaSO_4 в карбонат бария BaCO_3 до конца не происходит, так как в системе устанавливается равновесие между ионами SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . В момент, когда отношение $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 46,4$, превращение BaSO_4 в BaCO_3 останавливается. Чтобы довести реакцию до конца, раствор, содержащий карбонат натрия Na_2CO_3 , сливают с отстоявшегося осадка. К осадку приливают новую порцию карбоната натрия, нагревают до кипения и после отстаивания осадка сливают раствор с вновь образовавшимися сульфат-ионами. Итак, действуя избытком соды и выводя из реакционной смеси анионы SO_4^{2-} , добиваются полного превращения в карбонат бария. Однако подобные реакции возможны лишь при не очень большом различии величин произведений растворимости. В то время как превращение малорастворимых электролитов в еще менее растворимые идет сравнительно легко, превращение же малорастворимых электролитов в более растворимые

протекает значительно труднее, а при превышении ПР в 10^6 раз практически не происходит совсем, как например переход AgI ($\text{ПРАgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$) в AgCl ($\text{ПРАgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$).

Лекция 3: Методы разделения и концентрирования

1. Основные методы разделения и концентрирования, их выбор и оценка, общие принципы.
2. Разделение катионов на группы сульфидным, кислотнo-щелочным и аммиачно-фосфатным методами. Групповые реагенты анионов.
3. Экстракция. Сущность метода. Важнейшие экстракционные системы. Закон распределения.

Под методами разделения понимается совокупность характерных химических и физических процессов и способов их осуществления. Сам по себе процесс, например, разделения веществ между двумя жидкими фазами еще не является методом разделения.

Общепринятая классификация методов разделения и концентрирования до сих пор отсутствует. При совместном рассмотрении различных методов чаще всего приходится сталкиваться или с их простым перечислением. Или с объединением в группы по какому-либо формальному признаку вне общей классификации. При систематизации методов разделения в простейшем случае в качестве отправной точки берут принадлежность метода к той или иной области науки, породившей его: химические, физико-химические, физические методы.

Из методов разделения, основанных на однократном равновесном разделении веществ, наибольшее практическое значение имеет экстракция. Экстракция является одним из наиболее надежных, весьма эффективных и распространенных методов концентрирования и разделения веществ. Исследование и применение экстракции - ведущее, быстро развивающееся направление в современной химии.

Под экстракцией понимают как сам процесс распределения веществ между двумя фазами, так и метод разделения, основанный на этом процессе. В наиболее общем случае можно рассматривать фазовые равновесия в системах жидкость- жидкостей, жидкость - газ. Возможны самые различные варианты жидких фаз: вода и водные растворы, органические растворители и растворы в них других органических соединений, расплавы солей и металлов, расплавы твердых при нормальных условиях органических соединений. Метод газовой экстракции (система жидкость- газ и реже твердое тело - газ) имеет более узкое назначение - для анализа газообразных и легколетучих соединений в конденсированных фазах, и отличается от обычной экстракции только тем, что в качестве экстрагента используют газ, не мешающий аналитическому определению газообразных примесей.

На распределении веществ между двумя жидкими фазами основаны многие близкие к экстракционным методы, например бумажная и колоночная распределительная хроматография. В распределительной хроматографии одна из фаз, органическая или водная, закреплена на инертном носителе, а другая движется. Этим достигается многократность обмена между фазами. Особое значение приобретает извлечение различных соединений металлов из водных растворов в несмешивающиеся с ними органические растворители.

Экстракция осуществляется путем 1) приведения растворов (ионов металла и экстрагента) в контакт (смешения); 2) механического разделения фаз; 3) регенерации экстрагента.

Области применения экстракции весьма разнообразны. Экстракция дает возможность отделить даже незначительные количества примесей от основы, что особенно важно при получении и анализе материалов высокой чистоты, разделении радиоизотопов, очистке биологических материалов и т. п. Реже применяют экстракцию для отделения основы от следов и, как правило, лишь в тех случаях, когда не удастся выделить примесей. Макрокомпоненты экстрагируют обычно в виде комплексных металлгалогенидных кислот (например, железо из HCl-растворов диэтиловым эфиром) или координационно-сольватационных солей. Микропримеси чаще экстрагируют в виде внутрикомплексных соединений, реже - в виде комплексных металлокислот.

Эффективна экстракция и при разделении компонентов, обладающих близкими свойствами, в той числе высококипящих веществ и азеотропных смесей. Экстракцию широко используют для повышения чувствительности определений многими химическими и физико-химическими методами анализа. Значительную роль экстракция играет при изучении равновесий в растворах, процессов комплексообразования и вообще при исследовании состояния веществ в растворах.

Такие достоинства экстракции, как универсальность, экспрессность, простота осуществления, быстрота, низкие рабочие температуры, доступность, отсутствие сложной аппаратуры, сравнительно небольшая (или даже отсутствие) соэкстракция, и другие, делают экстракцию весьма эффективным методом концентрирования микропримесей и разделения веществ. К настоящему времени разработаны методы экстракции почти всех элементов и многих классов соединений как для препаративных целей, так и в технологии, особенно ядерной.

Экстракцию можно использовать как для абсолютного, так и для относительного концентрирования. Относительное экстракционное концентрирование, при которой достигается обогащение, т. е. уменьшается соотношение между макро- и микрокомпонентами, более важно для анализа.

В практике химического анализа экстракцию применяют либо только как метод разделения; выделенный элемент при этом (при необходимости экстракт предварительно минерализуют) определяют любым обычным методом, либо в сочетании с последующим определением (экстракционно-фотометрические, экстракционно-полярографические и другие, так

называемые комбинированные методы). Определение интересующего элемента можно производить как в водной, так и в органической среде.

Определение микропримесей представляет собой актуальную задачу в связи с возросшими требованиями к чистоте материалов и необходимостью аналитического контроля окружающей среды. Для определения следовых количеств пригодны только методы, позволяющие обнаружить примеси массой 10^{-7} - 10^{-8} г, а иногда и до 10^{-14} г. Наибольшее значение имеют физические методы анализа: атомно-адсорбционный, нейтронно-активационный, рентгенофлуорисцентный и некоторые другие.

Основные задачи при определении макрокомпонентов:

1. Использование очень малых навесок или объемов пробы при значительных содержаниях в них определяемых компонентов;
2. Анализ больших по массе или по объему проб для установления содержания в них следовых количеств веществ.

Для решения первой задачи помимо указанных физических методов анализа пригодны методы ультрамикрoанализа, в том числе ультрамикрoхимический анализ. Он представляет собой совокупность приемов использования специальной аппаратуры для работы с ультрамалыми объемами растворов. Для решения второй задачи в качестве предварительной операции используют концентрирование. Оно необходимо в тех случаях, когда нужно увеличить концентрации микрокомпонентов для последующего анализа или отделить следовые количества определяемых компонентов от основных или других микрокомпонентов. При абсолютном концентрировании микрокомпоненты переводят из большего объема в меньший.

Как следует из определения, концентрирование всегда связано с разделением и перераспределением веществ по различным фазам, поэтому все методы, пригодные для разделения, используют для концентрирования. При выборе метода концентрирования руководствуются природой объекта и его химическим составом, последующим методом анализа, продолжительностью проведения всех операций, обеспеченностью всем необходимым оборудованием и т.п.

Различают групповое и индивидуальное концентрирование. При групповом концентрировании за одну операцию выделяют совместно несколько микрокомпонентов; при индивидуальном - из образца выделяют один микрокомпонент за одну операцию или за несколько последовательных. Концентрирование осуществляют либо удалением основы, либо выделением микрокомпонентов. Первый способ предпочтительнее тогда, когда основа одноэлементна (например, металл) или проста по химическому составу (например, вода). разделение вещество экстракция соосаждение. Экстракция позволяет концентрировать как примеси группы веществ, так и отдельные вещества. Метод универсален, прост в оформлении. Позволяет производить концентрирование веществ.

Экстракция – процесс перевода вещества из водной фазы в органическую. Экстракция – сложный физико-химический процесс. При

столкновении водного раствора вещества А с каким-нибудь растворителем, который не смешивается или ограниченно смешивается с водой растворенное вещество А будет распределяться между двумя растворителями и спустя некоторое время в такой системе установится равновесие (3.1):



где A_B и A_O – вещество А в воде и в органическом растворителе соответственно.

Процесс переноса растворимого вещества из одной жидкой фазы в другую, которая с ней не смешивается или ограниченно смешивается, называют жидкость – жидкостным распределением или распределением между двумя жидкостями.

Количественно этот процесс характеризуется законом распределения Нернста-Шилова, в соответствии с которым отношение концентраций растворенного вещества в обеих фазах при постоянной температуре является постоянным и не зависит от концентрации растворенного вещества (3.2):

$$D = C_{A_O} / C_{A_B} \quad (3.2),$$

где : D – коэффициент распределения;

C_{A_O} – аналитическая (то есть суммарная) концентрация всех форм вещества А в органической фазе ;

C_{A_B} – аналитическая концентрация всех форм вещества А в водной фазе.

Величина D сохраняет постоянное значение лишь в отсутствие процессов диссоциации, ассоциации, полимеризации и других преобразований растворенного вещества.

При подстановке в выражение коэффициенту распределения активностей вещества А в органической фазе и в водном растворе вместо их концентраций, коэффициент распределения будет оставаться постоянным в широкой области концентраций, поскольку процессы ассоциации и прочие будут формально учтены коэффициентами активности. Однако при невысоких концентрациях вещества А коэффициент распределения D и так сохраняет удовлетворительную постоянность и часто применяется как главная характеристика распределения вещества.

Иногда выражения закона распределения предоставляют виду (3.3):

$$D = C_{A_O} / C_{A_B}^n \quad (3.3),$$

в котором n – подбирают эмпирически.

В простейшем случае n характеризует степень полимеризации растворенного вещества в органическом растворителе.

Отношение активности вещества в одной определенной форме (например, ML_n) в фазе органического растворителя к его активности в водной фазе называют константой распределения K_D^T (3.4):

$$K_D^T = a_{(ML_n)_O} / a_{(ML_n)_B} = [ML_n]_O \cdot f_{(ML_n)_O} / [ML_n]_B \cdot f_{(ML_n)_B} = K_D^P \cdot f_{(ML_n)_O} / f_{(ML_n)_B} \quad (3.4)$$

Коэффициент и константа распределения связаны с растворимостью вещества.

В самом простом случае, когда вещество в обеих фазах существует в одной и той же форме (например, в виде недиссоциированных молекул), константа и коэффициент распределения равны отношению растворимостей вещества в органическом растворителе и в воде. Действительно, если в систему из воды и органического растворителя, который не смешивается с ней, ввести твердое вещество до насыщения, то концентрация вещества в каждой фазе будет равна растворимости этого вещества в соответствующем растворителе и, соответственно (3.5):

$$D = (S_A)_o / (S_A)_в \quad (3.5)$$

где $(S_A)_o$ – растворимость вещества в органическом растворителе,
 $(S_A)_в$ – растворимость в воде.

Основные количественные характеристики экстракции.

Экстракция – это один из случаев жидкость-жидкостного распределения, когда из водного раствора вещество извлекается в органический растворитель.

Реагент, который образует соединение, которое потом экстрагируется, называется экстракционным реагентом, а органический растворитель, использующийся для экстракции или раствор экстракционного реагента в органическом растворителе, называют экстрагентом.

Для улучшения физических (плотность, вязкость) или экстракционных свойств экстрагента в него нередко прибавляют растворитель – инертный органический растворитель или используют смесь растворителей.

Важной характеристикой экстракции является фактор (3.6) (или степень) извлечения

$$R = n(A) / n(A)_{нач} \quad (3.6)$$

где $n(A)$ – количество вещества в органической фазе;

$n(A)_{нач}$ – начальное количество вещества в водном растворе.

Очевидно, что (3.7):

$$\begin{aligned} n(A) &= [A]_o * V_o, \\ n(A)_{нач} &= C_A^o * V_v = [A]_в * V_o + [A]_в * V_v \end{aligned} \quad (3.7)$$

где C_A^o – концентрация вещества A в начальном водном растворе.

Тогда, фактор извлечения будет иметь вид (3.8):

$$R = [A]_o * V_o / ([A]_о V_o + [A]_в * V_v). \quad (3.8)$$

Поделим числитель и знаменатель полученного выражения на $[A]_в * V_o$ и найдем (3.9):

$$R = ([A]_о / [A]_в) / ([A]_в / [A]_в + V_v / V_o) = D / (D + V_v / V_o) \quad (3.9)$$

где $D = [A]_о / [A]_в$, $r = V_o / V_v$,

Тогда $R = D / (D + 1/r)$.

Это уравнение относится к однократной экстракции и остается справедливым при многократном повторении этой операции. Степень извлечения при m – кратной экстракции (3.10):

$$R_m = 1 - (1 / (D * r + 1))^m \quad (3.10)$$

Физический смысл данного уравнения состоит в том, что целесообразнее экстрагировать маленькими порциями растворителя

несколько раз, чем 1-2 раза большими порциями экстрагента. Степень извлечения возрастает по мере увеличения числа операций m при данном объеме экстрагента.

Системы качественного анализа

Сульфидная система анализа катионов. В основе классической сульфидной системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов и карбонатов. На основании различной их растворимости катионы элементов делятся на пять аналитических групп. Наиболее полно сульфидная система анализа катионов представлена в учебнике А. П. Крешкова «Основы аналитической химии».

К первой аналитической группе относятся катионы щелочных металлов: K^+ , Na^+ , а также катионы NH_4^+ и Mg^{2+} . Она не имеет общего (группового) реагента. Каждый катион этой группы открывается своими характерными реакциями, проводимыми в определенной последовательности.

Вторая аналитическая группа включает катионы щелочноземельных металлов: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Они осаждаются общим групповым реагентом – карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ в аммиачном буферном растворе (смеси NH_4OH и NH_4Cl) в виде нерастворимых в воде карбонатов $MeCO_3$. Катионы второй аналитической группы не осаждаются сульфидом аммония и сероводородом.

К третьей аналитической группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др. Они осаждаются из нейтральных или щелочных растворов ($pH = 7-9$) общим групповым реагентом – сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроксидов.

Третья группа катионов подразделяется на две подгруппы. В первую подгруппу входят катионы Al^{3+} , Cr^{3+} и др., не рассматриваемые в данном пособии. Катионы этой подгруппы осаждаются групповым реагентом – сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в аммиачном буферном растворе в виде гидроксидов. Вторая подгруппа – ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др.

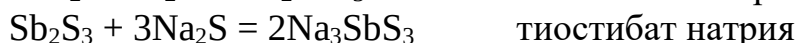
Катионы этой подгруппы осаждаются групповым реагентом – сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов.

Катионы третьей аналитической группы не осаждаются сероводородом из кислого раствора в виде сульфидов.

К четвертой аналитической группе катионов относятся ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и др. Все катионы четвертой группы осаждаются сероводородом в кислой среде при $pH\ 0,5$ в виде сульфидов. Сульфиды их практически нерастворимы в воде и в разбавленных минеральных кислотах. Общий групповой реагент – сероводород H_2S в присутствии соляной кислоты. На основании различной растворимости сульфидов четвертой группы в растворе сульфида натрия Na_2S , а также в растворе полисульфида аммония $(NH_4)_2S_x$, четвертую группу подразделяют на две подгруппы: подгруппу меди, включающую катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др., и подгруппу мышьяка, включающую катионы As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и некоторые другие. Сульфиды подгруппы меди не растворяются в

растворе сульфида натрия и в растворе полисульфида аммония. Сульфиды подгруппы мышьяка хорошо растворяются в сульфиде натрия с образованием тиосолей.

Тиосоли представляют собой соли соответствующих тиокислот, последние образуются при замещении ионов кислорода в кислородных кислотах ионами серы. Например, при замещении ионов кислорода ионами серы в мышьяковой кислоте H_3AsO_4 получается тиомышьяковая кислота H_3AsS_4 ; в сурьмяной кислоте – тиосурьмяная кислота H_3SbS_4 и т. д. При действии на осадок сульфидов катионов пятой группы сульфидом натрия Na_2S получают тиосоли, например:



Тиосоли хорошо растворимы в воде и поэтому легко отделяются от осадка сульфидов подгруппы меди фильтрованием.

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} и др. Хлориды их нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах. Групповой реагент – 2 н. раствор соляной кислоты.

Деление катионов на пять аналитических групп значительно упрощает проведение анализа и дает возможность, действуя групповыми реагентами в определенной последовательности, проводить систематический анализ смесей катионов.

Систематический ход анализа катионов в сульфидной системе начинается с осаждения катионов пятой группы 2 н. раствором соляной кислоты и последующим отделением, и определением состава осадка хлоридов. Затем осаждается четвертая аналитическая группа катионов действием сероводорода в солянокислой среде. Выпавший осадок сульфидов отфильтровывают, промывают и анализируют. После отделения катионов пятой и четвертой групп осаждаются и отделяются катионы третьей аналитической группы. Осаждение ведут свежеприготовленным раствором сульфида аммония в аммиачно-буферном растворе при $\text{pH} = 7-9$. Выпавший осадок гидроксидов и сульфидов отфильтровывают и анализируют на катионы третьей группы.

Раствор солей катионов первой и второй аналитических групп выпаривают при добавлении уксусной кислоты. При этом сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ разлагается, а избыток накопившихся солей аммония удаляют. Затем катионы второй группы осаждаются действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии аммиачно-буферного раствора (NH_4OH и NH_4Cl). Осадок карбонатов отфильтровывают и анализируют, а в оставшемся фильтрате открывают катионы первой группы.

Классическая сульфидная система анализа катионов в течение длительного времени изменялась и совершенствовалась, однако до сих пор она имеет следующие недостатки.

Растворимость сульфидов ряда катионов третьей и четвертой аналитических групп близка, поэтому разделение катионов неполное. Осаждение сульфидов четвертой группы нередко сопровождается

соосаждением катионов третьей группы. Например, с сульфидом олова в значительном количестве соосаждаются сульфиды никеля и кобальта, а с сульфидом кадмия – сульфид цинка, что нередко приводит к полной или частичной потере соосаждающихся катионов. Открытие катионов первой группы в конце всех операций также иногда приводит к неточным результатам, так как их концентрация в растворе вследствие многократного разбавления становится недостаточной, что и приводит к потере того или иного катиона.

Для проведения полного анализа катионов затрачивается много времени (до 25-30 ч), что не соответствует требованиям современного производства. В процессе работы применяется сероводород, получение и использование которого связано с организацией специально оборудованной комнаты.

Из других систем анализа катионов необходимо отметить аммиачно-фосфатную систему.

Аммиачно-фосфатная система анализа катионов

Аммиачно-фосфатная система анализа катионов разработана и апробирована на кафедре аналитической химии МХТИ имени Д. И. Менделеева. В этой системе все катионы делят на пять аналитических групп.

К первой аналитической группе относятся катионы Na^+ , K^+ и NH_4^+ , не имеющие группового реагента.

Ко второй аналитической группе относятся катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , и Bi^{3+} , осаждаемые в виде фосфатов групповым реактивом – гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в сильной аммиачной среде. В зависимости от отношения фосфатов к уксусной кислоте вторая аналитическая группа катионов делится на две подгруппы. К первой подгруппе относятся катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} , фосфаты которых растворимы в уксусной кислоте. Ко второй подгруппе относятся катионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Bi^{3+} , фосфаты которых нерастворимы в уксусной кислоте.

К третьей аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , фосфаты которых растворимы в растворе аммиака с образованием аммиакатов типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]\text{I}^{2+}$.

К четвертой аналитической группе относятся катионы Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} . Ионы олова и сурьмы при нагревании с азотной кислотой образуют нерастворимые осадки метаоловянной H_2SnO_3 и метасурьмяной HSbO_3 кислот. Соединения мышьяка (III) при нагревании с азотной кислотой окисляются до мышьяковой кислоты H_2AsO_4 . В процессе образования метаоловянной кислоты H_2SnO_3 из анализируемого раствора адсорбируются фосфат-анионы PO_4^{3-} и арсенат-анионы AsO_4^{3-} , которые оказываются в осадке катионов четвертой группы в виде адсорбционного соединения метаоловянной кислоты с мышьяковой и фосфорной кислотами.

К пятой аналитической группе относятся катионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и Pb^{2+} , осаждаемые соляной кислотой в виде малорастворимых хлоридов. По числу определяемых катионов аммиачно-фосфатная система анализа аналогична

кислотно-щелочной системе, но по методике проведения анализа она сложнее, и экспериментатор имеет меньше возможностей для проведения дробных реакций, ускоряющих ход анализа.

Кислотно-щелочная система анализа катионов

По кислотно-щелочной системе анализа катионов, внедренной в практику учебной работы педагогических институтов С. Д. Бесковым и О. А. Слизовской, катионы металлов на основании их отношения к соляной и серной кислотам, а также к растворам едких щелочей и аммиака делят на шесть аналитических групп (табл. 3.1).

Положительные стороны системы следующие: в кислотно-щелочной системе анализа катионов использованы основные свойства элементов: отношение их к кислотам и щелочам, амфотерность гидроксидов и способность элементов к комплексообразованию.

Аналитические группы катионов кислотно-щелочной системы в большей степени соответствуют группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева и лишь частично представляют собой соединения катионов элементов, относящихся к разным группам.

Затрата времени на лабораторные занятия сокращается минимум на 30-40 % по сравнению с сульфидной системой анализа.

Следует отметить и отрицательные стороны ее. Кислотно-щелочная система еще недостаточно разработана; она пока ограничивается анализом катионов, предусмотренных программой аналитической химии педагогических институтов. Требуется более глубокое исследование свойств гидроксидов катионов четвертой и пятой групп и условий их осаждения и разделения.

Систематический и дробный ход анализа

В исследуемом растворе может присутствовать не один катион, а несколько. Причем многие катионы дают сходные реакции и мешают открытию друг друга. Например, с гидротартратом натрия реагируют не только ионы калия, но и ионы аммония; с дигидроантимонатом калия реагируют ионы натрия и магния и т. д. Поэтому для открытия ионов калия необходимо сначала выяснить, есть ли в растворе ионы аммония.

Отсюда следует, что нельзя проводить реакции на отдельные ионы в произвольно выбранной последовательности. Их нужно комбинировать таким образом, чтобы к тому времени, когда мы приступаем к «открытию» какого-либо иона, все ионы, мешающие опыту, были бы удалены. Последовательность реакций, удовлетворяющая этому требованию, называется систематическим ходом анализа, при котором катионы отделяются не по одному, а целыми группами. Применение групповых реагентов и осаждение элементов целыми группами имеет большое значение. При этом сложная задача анализа катионов или анионов распадается на ряд более простых задач. Кроме того, если какая-нибудь группа катионов отсутствует, то групповой реагент укажет нам это. Однако применение групповых реагентов во многих случаях связано с длительными и

кропотливыми операциями осаждения, фильтрования, промывания осадков, повторного растворения и т. д., занимающими много времени. Поэтому в настоящее время больше уделяется внимания дробным реакциям, т. е. таким реакциям, при помощи которых можно обнаружить интересующий нас ион в присутствии других ионов. Для проведения дробных реакций требуются специфически или избирательно действующие реагенты.

Поэтому дробное открытие ионов производится обычно в два приема: сначала путем подходящих реакций выделяют определяемый ион или же маскируют ионы, мешающие его открытию, а затем с помощью характерной реакции убеждаются в присутствии определяемого иона и приблизительно (на глаз) определяют его количество (очень много, много, мало, следы).

Таблица 3.1 – Кислотно – щелочная система анализа катионов

	Аналитические группы					
	I K ⁺ , Na ⁺ , N H ₄ ⁺	II Ag ⁺ , Pb ²⁺ , [Hg ₂] ²⁺	III Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , (Pb ²⁺)	IV Al ³⁺ , Cr ³⁺ Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ⁵⁺ , As ³⁺ , (Sb ³⁺)	V Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	VI Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты нерастворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны; растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н. раствор HCl	2 н. раствор H ₂ SO ₄	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Избыток 25 % раствора NH ₄ OH	Избыток 25 % раствора NH ₄ OH
Характер получаемых соединений	Раствор K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Осадок AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂	Осадок BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ (PbSO ₄)	Раствор AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , ZnO ₂ ²⁻ ; SnO ₃ ²⁻ ; AsO ₃ ³⁻ ; (SbO ₃ ³⁻)	Осадок Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Bi(OH) ₃ , HSbO ₂ , HSbO ₃	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₄] ²⁺

Приоритет в создании дробного анализа принадлежит советским химикам. Особенно много сделал в этой области Н. А. Тананаев, который в 1950 г. издал книгу «Дробный анализ». Этот вид анализа выгодно отличается от систематического анализа быстротой своего выполнения. Он позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Особенно большое значение дробный анализ имеет при определении ограниченного числа ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен. В этом случае нет необходимости в полном анализе исследуемого образца, требуется лишь установить наличие или отсутствие в нем определенных компонентов. Дробные реакции легко воспроизводимы, их можно повторять несколько раз.

Лекция 4: Методы количественного анализа

1. Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.
2. Прямые и косвенные методы определения.
3. Важнейшие неорганические и органические осадители.

1 Сущность гравиметрического анализа

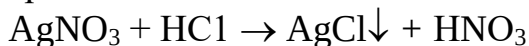
В основе гравиметрического анализа лежит закон постоянства состава, по которому отношение массы элементов, входящих в состав вещества, всегда одинаково, и закон эквивалентов, по которому массы элементов, участвующих в реакции, всегда обнаруживают постоянное и неизменное отношение друг к другу.

Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента, радикала или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.

Определение начинается с взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (**осаждаемая форма**), которое затем отделяют от маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством высушивания или прокаливания в устойчивое соединение вполне определенного состава (**весовая форма**).

Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах.

Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра. Для этого нужно взять точную (аналитическую) навеску этой соли. Допустим, отвешено 0,2549 г. Соль растворяют в воде и ион серебра осаждают хлороводородной кислотой:

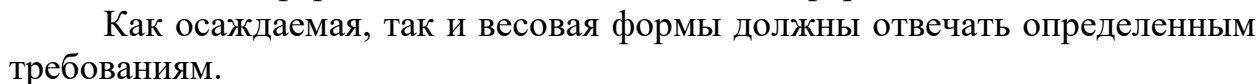


$$\begin{array}{l} 143,35 \text{ г AgCl содержат } 107,90 \text{ г Ag} \\ 0,2148 \text{ г AgCl} \quad \gg \quad x \quad \text{ г Ag} \end{array}$$

Следовательно, в навеске 0,2549 г нитрата серебра содержалось 0,1617 г серебра.

0,2549 г AgNO_3 содержат 0,1617 г Ag

Осаждение. При осаждении, если не соблюдать определенные условия, форма осадков может получиться различная. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться мелкокристаллические, проходящие через фильтр и сильно загрязняющиеся осадки. Полученные осадки в ходе анализа приходится прокаливать. При прокаливании осадки химически изменяются. Именно поэтому в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы. В некоторых случаях осаждаемая и весовая формы по своему составу одинаковы:



1. Малая растворимость – не более $1 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$ моль/л.

2. Осадок должен быть крупнокристаллическим.

3. Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полно перешла в весовую форму.

1. Точное соответствие состава химической формуле.

2. Достаточная химическая устойчивость. Она не должна поглощать оксид углерода (IV) воздуха, водяные пары, не окисляться кислородом воздуха, не разлагаться при более высоких температурах.

3. Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Перечисленные требования к осадкам определяют, в свою очередь, **требования к осадителю**: он должен образовывать осадок с исследуемым компонентом с наименьшей растворимостью. Если нам необходимо осадить кальций, то наибольшую точность количественного его определения дает осаждение в виде оксалата кальция CaC_2O_4 , растворимость которого ниже растворимости всех других солей этого элемента.

Выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим. Выпавший осадок оказывается загрязненным посторонними примесями, в том числе и ионами осадителя, которые приходится отмывать. Однако отмывание может оказаться недостаточно полным, и при прокаливании оставшаяся часть улетучится.

Осадитель должен быть специфическим, т. е. осаждать избирательно (определенный ион, не затрагивая других). Например, ион Al^{3+} определяют, осаждая его аммиаком в виде гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим прокаливанием и взвешиванием Al_2O_3 . Однако в присутствии иона Fe^{3+} такое определение невозможно, так как ион Fe^{3+} также осаждается аммиаком. Если специфический реактив трудно подобрать, то в таком случае мешающие примеси тем или иным способом удаляют из раствора.

Количество осадителя. Необходимое количество осадителя в первую очередь будет определяться содержанием определяемого элемента в исследуемом веществе, а это в свою очередь зависит от величины навески анализируемого вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Чем больше величина навески, тем выше точность проведенного анализа. Однако невыгодно иметь слишком большое количество осадка, так как последний было бы трудно отмыть от примесей; при этом возрастает время, необходимое для анализа. В то же время, применение слишком малых навесок может явиться причиной значительных относительных ошибок. Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери его 0,0005 г, то ошибка составит 0,1 %. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка возрастает в 10 раз и будет равна 1 %.

Таким образом, при уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г, а в случае аморфных осадков около 0,2-0,3 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески. Допустим, что мы определяем содержание бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждая его в виде кристаллического осадка сульфата бария BaSO_4 . В этом случае величина навески может быть определена из пропорции:

$$\begin{array}{lcl} 233,43 \text{ г BaSO}_4 & \text{получаются из} & 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 0,5 \text{ г BaSO}_4 & \gg \gg & x \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,43} \approx 0,52 \text{ (г)}$$

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может лежать в пределах 0,5-0,6 г. Разумеется, что

количество отвешенного вещества должно быть точно известно до четвертого знака.

Допустим, что взятая нами навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равнялась 0,5234 г. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.

Согласно уравнению: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

на 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет 98,06 г H_2SO_4

на 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » x г H_2SO_4

$$x = \frac{0,5234 \cdot 98,06}{244,31} \approx 0,21 \text{ (г) } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н. раствор серной кислоты H_2SO_4 .

Рассчитаем, в каком объеме 2 н. раствора серной кислоты содержится 0,2101 г ее.

98,06 г H_2SO_4 содержится в 1000 мл раствора

0,2101 г H_2SO_4 » » x мл »

$$x = \frac{0,2101 \cdot 1000}{98,06} \approx 2 \text{ (мл)}$$

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется приблизительно 2 мл 2 н. раствора серной кислоты.

Известно, что абсолютно нерастворимых в воде веществ нет. Как бы мала ни была растворимость осадка, всегда будут иметь место потери вещества, вследствие его недоосаждения. Поэтому при анализе исследователя интересует не абсолютная, а практическая полнота осаждения. Практически полным осаждением считается такое осаждение, когда количество остающегося в растворе вещества не выходит за пределы точности взвешиваний на аналитических весах, т. е. не превышает 0,0001 г. Этому условию отвечает небольшое количество осадков.

В большинстве случаев, работающему приходится принимать меры по понижению растворимости осадков. Степень полноты осаждения зависит от количества прибавляемого осадителя. Например, для того чтобы уменьшить концентрацию ионов Ba^{2+} в растворе после их осаждения эквивалентным количеством ионов SO_4^{2-} , необходимо увеличить концентрацию ионов SO_4^{2-} , т. е. действовать избытком осадителя серной кислоты H_2SO_4 . Если взять не 2 мл раствора серной кислоты, как вычислено, а 3 мл, то осаждение иона Ba^{2+} должно стать практически полным. Обычно употребление полуторного избытка осадителя является достаточным. Поясним сказанное на примерах.

Пример1. Допустим, что мы осаждаем ионы Ba^{2+} вычисленным по уравнению реакции количеством серной кислоты (2 мл 2 н. раствора). Сколько сульфата бария BaSO_4 останется при этом в растворе?

Решение.

Используя вычисленное количество осадителя на каждый ион бария, вводят в раствор по одному иону SO_4^{2-} . Следовательно, и по окончании

осаждения концентрации этих ионов должны быть равны между собой. Так как произведение их концентраций равно $[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$, то концентрация каждого из них будет:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}.$$

$$\begin{aligned} \text{Растворимость: } BaSO_4 &= [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \\ \text{или } 1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 &\approx 0,002334 \text{ (г/л)} \end{aligned}$$

При анализе мы имеем не 1 л, а около 100 мл раствора. Следовательно, оставшееся количество сульфата бария $BaSO_4$ составляет около $0,002334 \cdot 0,1 = 0,0002334$ (г/100 мл). Осаждение в этом случае нельзя считать практически полным.

Пример 2. Рассчитаем, как изменится растворимость сульфата бария, если вести осаждение бария не эквивалентным количеством серной кислоты, а полуторным избытком, т. е. не 2 мл, а 3 мл 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 . Прибавляя 1 мл 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 сверх эквивалента, мы тем самым вводим в раствор 0,001 моль серной кислоты H_2SO_4 , или 0,001 г-иона SO_4^{2-} . С введением одноименного иона растворимость сульфата бария $BaSO_4$ должна понизиться и равна x г-ион/л. Так как каждая молекула сульфата бария дает один ион Ba^{2+} и один ион SO_4^{2-} , то концентрация ионов Ba^{2+} будет также равна x г-ион/л.

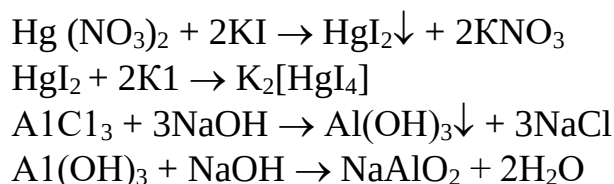
Поставщиком ионов SO_4^{2-} в раствор будет как серная кислота 0,001 г-ион/л, так и осадок — x г-ион/л. Тогда:

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}] &= x; [SO_4^{2-}] = x + 0,001, \\ [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] &= x(x + 0,001) = 1,08 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Так как $x < 10^{-5}$, то можно им пренебречь. Тогда $x \cdot 0,001 = 1,08 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = 10^{-7}$ г-моль/л. Такова величина растворимости сульфата бария в литре, или, умножив на молекулярную массу сульфата бария, получим: $10^{-7} \cdot 233,43 = 0,00002334$ (г/л)

В 100 мл она составит $0,00002334 \cdot 0,1 = 0,000002334$ (г/100 мл), что находится за пределами чувствительности весов. Таким образом, небольшой избыток осадителя понижает растворимость осадка $BaSO_4$ в 100 раз.

Следует, однако, иметь в виду, что применение избытка осадителя, кроме полезного действия, в некоторых случаях может привести к нежелательным результатам. Многие труднорастворимые осадки вступают с избытком осадителя в химическое взаимодействие, давая при этом те или иные растворимые соединения, например:



Кроме этого, присутствие в растворе других ионов создает повышенную растворимость осадка из-за так называемого солевого эффекта.

Кристаллизация. Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллизации, дальнейший их рост.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, очевидно, способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда. Аморфные (объемистые) осадки, вроде гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, очень трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

Факторы, влияющие на форму и структуру осадка. Осаждение из концентрированных растворов приводит к образованию мелкокристаллического осадка. Для аморфных осадков увеличение концентрации приводит к переходу неустойчивой студенистой формы в более плотные осадки.

Повышение температуры ускоряет формирование кристаллической решетки, а также тормозит первую стадию процесса кристаллизации (образование зародышевых центров кристаллизации).

Большое значение имеют порядок и скорость осаждения, а также время выдерживания осадка после осаждения.

Наличие различных солей в растворе также влияет на структуру осадка. Электролиты способствуют уплотнению коллоидных осадков.

Поэтому для получения форм осадков, удобных для работы с ними (укрупнение кристаллических), **необходимо:**

осаждение вести из относительно разбавленных растворов;

осаждение производить из горячих растворов. Благодаря несколько большей растворимости образование мелких кристалликов уменьшается;

приливать осадитель надо постепенно при помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов не была очень большой. В этом случае ионы успевают расположиться в кристаллическую решетку;

прибавлять вещества, способствующие повышению растворимости осадка (например, HCl к $BaSO_4$). В этом случае тормозится первая стадия процесса кристаллизации.

Полученные осадки должны некоторое время постоять («созревание осадка»). При этом мелкие кристаллики растворяются, а крупные растут.

Созревание кристаллических осадков. Несмотря на ряд мер по укрупнению кристаллов, все же образуется некоторое количество мелких кристаллов, которые в дальнейшем будут проходить через фильтр. Поэтому приходится после осаждения давать выпавшему осадку несколько часов постоять. При стоянии осадки претерпевают «созревание», сопровождающееся укрупнением их частиц. За счет растворения мелких кристаллов растут крупные. Такое явление называется рекристаллизацией. Причина растворения мелких кристаллов в том, что энергия кристаллической решетки для мелких кристаллов меньше, поэтому ионы на поверхности мелких кристаллов удерживаются слабее. Мелкокристаллические осадки

имеют относительно большую длину ребер и большее число углов, с которых ионы отрываются легче, чем с середины граней.

Если принять, что с поверхности кристаллов в единицу времени сталкивается и задерживается на ней p (в процентах) общего количества ионов, находящихся в растворе, то концентрация насыщенного раствора (4.1):

$$c = K \cdot S \frac{100}{p} \quad (4.1)$$

где c – концентрация насыщенного раствора, K – постоянная, зависящая от S (поверхности осадка), равная количеству растворяемого вещества в единицу времени с единицы поверхности.

В единицу времени с единицы поверхности мелкокристаллического осадка растворяется его больше, чем с единицы поверхности крупнокристаллического осадка. Для крупнокристаллического осадка (4.2):

$$c_1 = K_1 \cdot S_1 \frac{100}{p_1} \quad (4.2)$$

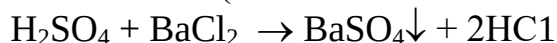
Для мелкокристаллического осадка (4.3):

$$c_2 = K_2 \cdot S_2 \frac{100}{p_2} \quad (4.3)$$

$S_2 > S_1$, в n раз и соответственно $p_2 > p_1$ в n раз (где $n > 1$), следовательно (4.4),

$$c_2 = K_2 \cdot S_1 \cdot n \frac{100}{p_1 n} = \frac{K_2}{K_1} \cdot c_1, \text{ так как } K_2 > K_1, \text{ то } c_2 > c_1 \quad (4.4).$$

Загрязнение осадков. выпадающий осадок увлекает с собой различные примеси. Выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ называется соосаждением. Причины соосаждения различны. Основной причиной является адсорбция - удержание загрязнений поверхностью осадка. Адсорбция носит избирательный характер. Например, осаждаем ион SO_4^{2-} ионом Ba^{2+} (ионы Ba^{2+} в избытке):



Адсорбированные ионы Ba^{2+} , в свою очередь, свяжут противоположно заряженные ионы раствора Cl^- до нейтрализации избыточного заряда.

Случаи соосаждения можно разделить на две категории: первая – соосажденные примеси находятся на поверхности осадка, вторая – соосажденные примеси окклюдируются, т. е. захвачены внутри частиц осадка. В первом случае адсорбированные примеси находятся в равновесии с теми же ионами в растворе и обычно могут быть удалены промыванием. Примеси, находящиеся внутри частиц осадка, удалить промыванием нельзя. Для перевода их обратно в раствор необходимо растворить весь осадок (перекристаллизация).

Фильтрование и промывание. Фильтрование проводят через обеззоленные фильтры. При сгорании и прокаливании такого фильтра он оставляет весьма мало золы, масса которой выходит за пределы чувствительности весов. Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее приходится вычитать из массы осадка. Беззольные фильтры бывают различной плотности и применяются в зависимости от размеров частиц осадка. Для фильтрования аморфных осадков применяются наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры (черная лента), а для фильтрования кристаллических осадков следует брать фильтры средней плотности (белая лента) и, наконец, для отделения мелкокристаллического осадка берут наиболее плотные фильтры (синяя лента). Перед фильтрованием необходимо правильно поместить фильтр в воронку. Сложенный вчетверо фильтр прижимают так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Правильной формы воронки обычно имеют угол 60° , но бывают и отклонения. В таком случае фильтр необходимо подогнать к воронке, изменив угол изгиба. Воронка при этом должна быть совершенно сухой. Вставленный в воронку фильтр должен не доходить до краев ее на 5-15 мм. После этого, придерживая пальцем, смачивают фильтр дистиллированной водой. Как только фильтр будет достаточно смочен, он перестает «выскакивать» из воронки. Воронку с влажным фильтром помещают в малое кольцо штатива, подставив под нее чистый стакан так, чтобы конец трубки воронки касался стенки стакана. Фильтрование начинают, сливая (декантируя) жидкость над осадком через носик стакана по стеклянной палочке с резиновым наконечником. Фильтруемую жидкость наливают на 4-5 мл ниже верхней кромки фильтра. Затем осадок заливают промывной жидкостью, помешивают стеклянной палочкой, дают осесть и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Подобное декантирование производят несколько раз и только потом переносят осадок на фильтр.

Для перенесения осадка на фильтр его взмучивают промывной жидкостью, количество которой должно быть таким, чтобы поместилось на фильтре в один прием. Потеря одной капли суспензии может привести к ошибке анализа. Маленькими порциями промывной жидкости стараются возможно полнее перенести осадок на фильтр. Приставшие к стенке стакана частицы осадка снимают резиновым наконечником стеклянной палочки. Эти операции удобнее всего делать при помощи промывалки. В конце операции кусочком фильтровальной бумаги обтирают палочку и помещают осадок на фильтр.

Далее приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этого наливают на осадок по каплям небольшие порции промывной жидкости и дают ей полностью стечь. Эту операцию повторяют несколько раз до отрицательной реакции на отмываемую примесь, делая пробу на полноту промывания. Для этого собирают в чистую пробирку несколько миллилитров стекающей с фильтра жидкости и испытывают удаляемый ион, подходящим реактивом.

Следует учесть, что все описанные операции фильтрования и промывания необходимо заканчивать на одном занятии без длительных перерывов, так как иначе осадок высохнет, превратится в плотную массу и промыть его хорошо будет уже невозможно. Промывание производят промывными жидкостями, а не дистиллированной водой, так как в ней будет больше растворяться осадка. Поэтому к дистиллированной воде добавляют вещества, содержащие одноименный ион с осадком. Эти вещества должны легко удаляться при прокаливании осадка и не должны образовывать с отмываемыми от осадка веществами каких-либо нелетучих соединений.

Например, осадок сульфата бария обычно промывают разбавленной серной кислотой, которая при последующем прокаливании будет легко удалена. Однако фильтр с серной кислотой при высушивании делается хрупким, что может привести к потере осадка при перенесении в тигель. Поэтому после обработки осадка слабым раствором серной кислоты последнюю удаляют, промывая осадок легколетучим нитратом аммония. Использовать большие объемы промывных жидкостей не следует. Чем с большим объемом соприкоснется осадок, тем большая будет его потеря, которая не должна превышать чувствительности аналитических весов 0,0001 г.

Пример 3. Рассмотрим величину потери осадка BaSO_4 при определении процентного содержания бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подсчитаем общий объем жидкости, с которым соприкоснется осадок сульфата бария BaSO_4 .

Объем раствора при растворении навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 100 мл.

Объем раствора серной кислоты (осадителя) - 30 мл

Промывание декантацией три раза - 40 мл

Промывание на фильтре три раза - 30 мл

Всего 200 мл

Растворимость $\text{BaSO}_4 = 0,0025$ г/л.

Найдем растворимость BaSO_4 в нашем объеме жидкости:

в 1000 мл раствора содержится 0,0025 г BaSO_4

в 200 мл » » x г BaSO_4

$$x = \frac{200}{1000} \cdot 0,0025 = 0,0005 \text{ (г) } \text{BaSO}_4$$

Эти потери велики и находятся в пределах чувствительности весов. Однако прибавление к промывной жидкости серной кислоты (одноименного иона осадка) приводит к значительному понижению растворимости сульфата бария, которой можно уже пренебречь.

Высушивание и прокаливание. После промывания, осадка (не забыть проверить на полноту промывания) воронку накрывают листком фильтровальной бумаги, сгибая края вокруг воронки. Предварительно необходимо записать на ней формулу осадка и фамилию работающего. Затем

с помощью промывалки смачивают фильтровальную бумагу. Влажные края фильтровальной бумаги плотно прижимают к наружной стенке воронки. Получается крышечка, предохраняющая осадок от попадания всяких загрязнений.

Воронку с содержимым помещают в термостат, где и высушивают при температуре 80-90°C. Когда, бумага станет сухой, можно приступить к следующей операции - обугливанию и прокаливанию. Прокаливание осадков производится в предварительно прокаленном и доведенном до постоянной массы тигле, т. е. прокаливают пустой тигель до тех пор, пока масса его не перестанет изменяться. Прокаливание следует проводить в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком. Лучше это производить в муфельной печи, в которую можно поместить одновременно несколько тиглей. Чистый пустой тигель помещают в нагретую до требуемой температуры печь и через определенное время тигель переносят тигельными щипцами в эксикатор, где он должен охладиться до комнатной температуры. После этого снова такое же время прокаливают тигель и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Если разница в массе после первого и второго прокаливания не превышает 0,0002 г, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. Если разница получилась больше этого значения, то необходимо повторить прокаливание с последующим взвешиванием до постоянной массы тигля.

В подготовленный таким образом тигель помещают вынутый из воронки фильтр с осадком. Желательно, чтобы фильтр слегка был влажным. Края фильтра завертывают так, чтобы осадок оказался внутри фильтра. Затем тигель с осадком ставят в фарфоровый треугольник и осторожно начинают нагревать маленьким пламенем горелки. Сначала удаляется оставшаяся влага, а затем фильтр начинает обугливаться. При этом необходимо следить, чтобы фильтр не загорался, так, как при горении возможны потери осадка. Если же фильтр воспламенился, необходимо отставить горелку и прикрыть тигель фарфоровой крышкой для прекращения доступа воздуха.

После того как произойдет обугливание и перестанет выделяться дым, при помощи тигельных щипцов переносят тигель с осадком в муфельную печь. После прокаливания тигель с осадком переносят в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Прокаливание тигля с веществом и взвешивание повторяют до получения постоянной массы. Время прокаливания может быть различным и зависит от структуры осадка. Так, например, осадок сульфата бария BaSO_4 прокаливают около 45 мин при определенной температуре, а осадок CaC_2O_4 – 60 мин и т. д.

2 Отбор средней пробы и взятие навески

Подготовка вещества к анализу. Прежде чем исследовать вещество, необходимо правильно взять среднюю пробу - небольшую порцию исходного вещества, в которой количественное содержание всех компонентов соответствовало бы содержанию их во всей массе исследуемого вещества. Отбор средних проб для таких веществ, как водные растворы

солей, кислот и щелочей, гомогенные сплавы и др., прост, так как состав подобных веществ в любом их объеме и участке одинаков. Сложнее отбирать средние пробы неоднородных веществ (руды, каменный уголь и т. д.). Поэтому для каждого типа вещества имеются инструкции отбора средних проб, которые регламентируются соответствующими государственными стандартами.

Отобранная средняя проба вещества хранится в герметически закрытой таре, откуда по мере надобности берется необходимое для анализа количество вещества. Если вещество средней пробы твердое, то его предварительно измельчают в ступке, а затем уже берут соответствующую навеску для анализа.

Посуда для взятия навески. В зависимости от рода вещества и характера определения применяется различная посуда. Навеску твердого вещества берут на часовых стеклах, навеску жидких и летучих веществ - в бюксах. Навеска твердого вещества берется только шпателями или ложечками (стеклянные, фарфоровые), а жидкие вещества - маленькими пипетками.

Величина навески. Величина навески будет определяться характером проводимого аналитического определения. Если ведется определение гравиметрическим методом, и получаются аморфные осадки, то навеску вещества следует брать из расчета, чтобы после прокаливания осаждаемой формы получить весовую форму, равную около 0,07-0,1 г; для кристаллических осадков около 0,1-0,5 г; для определения влажности и зольности веществ около 1-2 г.

Взятие навески и ее растворение. Навеска исследуемого вещества берется с использованием соответствующей посуды. Предварительно чистая и сухая посуда взвешивается на аналитических весах. Затем берется близкая к расчетной навеска вещества на технических весах, переносится в предварительно взвешенную посуду и точно взвешивается. Зная массу посуды и массу посуды с веществом, по разности находят массу вещества. Затем количественно переносят вещество в подходящий сосуд для растворения. Растворение ведут на холоде или, если требуется, при нагревании.

3 Точность количественного анализа

Ошибки количественного анализа. Проводимые количественные аналитические определения вещества неизбежно связаны с некоторым отклонением от действительного содержания его. Часть ошибок обусловлена самими методами анализа, которые отличаются определенной степенью точности, например: в частичной растворимости осадка, соосаждение посторонних примесей, от побочных реакций, искажающих течение основной реакции, от свойств индикатора, применяемого при титровании, и т. д.

Другая часть ошибок зависит от применяемых приборов и реактивов. их неточности, загрязненности применяемых реактивов и др. Точность анализа

зависит также от тщательности проведенного анализа, индивидуальной особенности работающего, неправильных записей.

Все ошибки делятся на две группы: первая - случайные ошибки, которые по знаку и величине неопределенны, предвидеть их невозможно, но они могут быть уменьшены увеличением числа параллельных определений; вторая – систематические ошибки, которые по знаку постоянны и зависят от определенных причин. Их можно заранее предвидеть, а, следовательно, уменьшить или устранить путем проведения опыта другим методом. Разность между истинным значением и значением определяемой величины, найденной в опыте, выражаемая в абсолютных единицах, называется **абсолютной ошибкой**. Отношение абсолютной ошибки к истинному содержанию величины называется **относительной ошибкой**. На точность проведенного анализа указывает относительная ошибка, которая выражается в процентах.

4. Вычисления в гравиметрическом анализе

Выше были рассмотрены вычисления величины навески, количества осадителя, содержания серебра в нитрате серебра. Как видно из этих расчетов, для определения содержания той или иной составной части анализируемого вещества, необходимо знать величину навески этого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу. Обычно результаты определений массы выражают в процентах от исходного вещества.

Часто при определениях массы веществ для вычислений в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета, или **аналитические множители**. Аналитический множитель представляет собой отношение молекулярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молекулярной массе осадка (весовой формы). В расчетах обычно участвуют величины переменные и постоянные. К первым относятся, например, масса навески, масса осадка; ко вторым – атомные и молекулярные массы, не зависящие ни от условий задачи, ни от условий опыта. Отношение постоянных величин есть тоже величина постоянная, которую можно вычислить заранее и заменить ею отношение постоянных величин. Конечно, величина фактора пересчета остается постоянной только при условии, если не изменяются ни весовая форма, ни определяемое вещество. Так, например, при определении бария гравиметрическим методом в виде сульфата бария аналитический множитель равен (4.5):

$$f = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887 \quad (4.5)$$

где A – атомная масса бария, M – молекулярная масса сульфата бария. Пользуясь аналитическими факторами, производят вычисления по готовым формулам. Например, для вычисления содержания составной части в веществе в процентах используют формулу 4.6:

$$\frac{p \cdot f}{q} \cdot 100 \% \quad (4.6)$$

где q – навеска исследуемого вещества, p – масса прокаленного осадка. Тогда процентное содержание бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определится (4.7):

$$\% \text{Ba} = \frac{p \cdot f}{q} \cdot 100 = \frac{0,4665 \cdot 0,5887}{0,4888} \cdot 100 = 56,14 \quad (4.7)$$

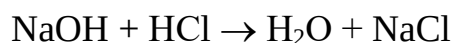
Лекция 5. Методы количественного анализа. Титриметрические методы анализа

1. Кислотно - основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Комплексонометрическое титрование

1 Сущность, особенности и методы титриметрического анализа

Титриметрический анализ имеет ряд преимуществ перед гравиметрическим методом, а именно: скорость выполнения определений, относительную простоту операций, достаточную точность получаемых результатов. Указанные положения ставят титриметрические методы анализа на одно из первых мест в лабораторной практике химических, пищевых, металлургических и других производств. В этом виде анализа взвешивание заменяется измерением **объемов** как определяемого вещества, так и реагента, который применяется при данном определении.

Сущность его определяется следующим примером: даны два раствора - первый раствор соляной кислоты, содержащий 0,03604 г в 1 мл, и второй раствор гидроксида натрия неизвестной концентрации. Требуется определить, сколько граммов гидроксида натрия содержится в 20 мл этого раствора. Для этого определенный объем раствора (20 мл) гидроксида натрия наливают в коническую колбу, добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и начинают прибавлять по каплям из бюретки раствор соляной кислоты, непрерывно перемешивая содержимое колбы. Реакцию нейтрализации ведут до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску. После этого производят отсчет по шкале бюретки и определяют, сколько миллилитров раствора соляной кислоты израсходовалось на нейтрализацию. Рассчитывают содержание гидроксида натрия NaOH. Допустим, что израсходовано 20,70 мл раствора соляной кислоты. Реакция протекала согласно уравнению:



Нам известно, что 1 мл соляной кислоты содержит 0,03604 г HCl, следовательно, в 20,70 мл будет содержаться $(20,70 \cdot 0,03604)$ 0,7467 г HCl.

Зная, что по уравнению реакции на 1 моль HCl (36,46 г) требуется 1 моль гидроксида натрия NaOH (40,00 г), находим количество NaOH:

36,46 г HCl нейтрализуют 40,00 г NaOH

0,7467 г HCl » x г NaOH

$$x = \frac{40,00 \cdot 0,7467}{36,46} = 0,8194 \text{ (г)}$$

Следовательно, в 20 мл раствора гидроксида натрия содержится 0,8191 г NaOH.

Процесс прибавления раствора соляной кислоты к раствору щелочи, а также любого раствора с известной концентрацией к раствору вещества неизвестной концентрации (или наоборот) называют **титрованием**.

Реакции титриметрических определений должны удовлетворять следующим требованиям:

Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен четко и хорошо определяться. Точка эквивалентности может фиксироваться или по изменению окраски титруемого раствора, или по изменению физико-химических показателей его (электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал и др.).

Постоянная равновесия проводимой титриметрической реакции должна быть достаточно велика, а константа обратной реакции по возможности мала. Это условие в данном методе имеет особо важное значение, так как в этом случае не имеется возможности смещать равновесие реакции путем добавления избытка реагента.

Скорость аналитической реакции должна быть достаточно велика, чтобы имелась возможность точно фиксировать точку эквивалентности. При реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определять конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован.

При титровании не должны иметь место побочные реакции.

Вещества, мешающие определению точки эквивалентности и протеканию основной реакции, должны отсутствовать.

Область вопросов, которые решаются методами титриметрического анализа, не так уж обширна, но реакции, которые могут быть использованы для этой цели, достаточно многочисленны и разнообразны. Их целесообразно разделить на четыре группы:

Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации).

В основу этих методов положены следующие реакции:



При использовании методов кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется при помощи индикаторов, которые меняют свою окраску в зависимости от реакции среды (величины pH). Этими методами определяют концентрации кислот, щелочей и солей, гидролизующихся в водных растворах.

Методы окисления-восстановления (редоксиметрия). Данная группа методов основана на окислительно-восстановительных реакциях, которые

протекают между рабочим раствором и определяемым веществом. К этой группе относятся:

а) перманганатометрия – рабочий раствор KMnO_4 - окислитель, при помощи которого определяют Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- и др.;

б) иодометрия, где в качестве окислителя используют I_2 , а в виде восстановителя I^- . Этим способом определяют KMnO_4 , MnO_2 , Cl_2 , Na_2SO_3 и др.;

в) хроматометрия – в виде окислителя применяют рабочий раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

г) броматометрия – используют в качестве рабочего раствора окислитель – бромат калия KBrO_3 ;

д) ванадатометрия – рабочим раствором служит раствор ванадата аммония NH_4VO_3 ;

е) периметрия – окислителем и рабочим раствором являются различные соединения церия Ce (IV) .

Методы осаждения. Данные методы основаны на реакциях обмена, при которых определяемый элемент (ион) переходит в осадок. Точку эквивалентности устанавливают различными способами. В зависимости от того, какой реагент используют в качестве рабочего раствора, метод получает соответствующее название. Если используют раствор нитрата серебра AgNO_3 , то способ называют аргентометрией, если раствор роданида аммония NH_4CNS – роданометрией, при применении раствора соли ртути (I) – меркурометрией и т. д.

Методы комплексообразования дают возможность определять целый ряд катионов и анионов, которые обладают способностью образовывать малодиссоциированные комплексные ионы. Особый интерес представляют комплексоны, широко используемые в количественном анализе, – комплексен III (трилон Б).

Титрование можно проводить различными способами в зависимости от характера проводимых определений:

а) способом прямого титрования, когда определяемый ион непосредственно титруют раствором реагента или наоборот;

б) способом обратного титрования, при котором к анализируемому раствору приливают некоторый избыток реагента и этот избыток оттитровывают другим реагентом. Данный способ применяют в различных методах титриметрического анализа, в частности в роданометрии;

в) способом замещения, который используют в тех случаях, когда определяемый ион не взаимодействует непосредственно с рабочим раствором, или реагирует с ним в нестехиометрических соотношениях, или же не дает реакции с индикатором. Примером такого способа может служить определение окислителей методом иодометрии.

При любом способе проведения титриметрических определений всегда требуется рабочий титрованный раствор, точное измерение объемов растворов реагирующих веществ, четкое определение точки эквивалентности, правильное вычисление результатов анализа.

2. Выражение концентрации растворов в титриметрическом анализе

Титром раствора называют количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора; его обозначают так: $T_{\text{HCl}} = 0,03604$. Это означает, что каждый миллилитр этого раствора соляной кислоты содержит 0,03604 г HCl.

Пример 1. Если 13,25 г карбоната натрия Na_2CO_3 поместить в сосуд строго определенной емкости (200 мл), растворить в дистиллированной воде и довести этой водой до метки, то титр данного раствора будет:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{13,25}{200} = 0,06625 \text{ (г/мл)},$$

где m – масса взятого вещества, V – объем раствора.

Этот пример может быть решен и в обратном направлении.

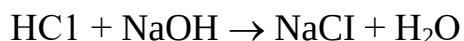
Пример 2. Имеется 200 мл раствора карбоната натрия, титр которого $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,06625 \text{ г/мл}$. Сколько граммов соли будет содержаться во взятом растворе? Несомненно, что решение будет сводиться к следующему: $m = T \cdot V = 0,06625 \cdot 200 = 13,25 \text{ (г)}$.

Способы выражения концентрации растворов различны. При проведении титриметрического анализа применяют главным образом растворы, концентрация которых выражена через нормальность. **Нормальностью** называют число, которое показывает, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Так, например, 1 л 0,1 н. раствора серной кислоты содержит 0,1 г-эquiv H_2SO_4 , что составляет 4,9 г этой кислоты.

Понятие «нормальность раствора» находится в непосредственной зависимости от понятия «грамм-эквивалент» и является одной из основ титриметрического анализа.

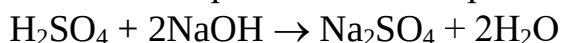
Грамм-эквивалентом какого-либо вещества называют количество граммов его, химически эквивалентное 1 г-атом или 1 г-ион водорода в данной химической реакции.

Так, в уравнении:



1 моль HCl эквивалентен 1 г-ион H^+ , который, соединяясь с ионом OH^- , образует воду. Следовательно, грамм-эквивалент соляной кислоты HCl равен 36,46 г.

Грамм-эквиваленты кислот, оснований и солей определяют по уравнениям химических реакций, в которых они принимают участие. Например, грамм-эквивалент серной кислоты в реакции





будет равен:

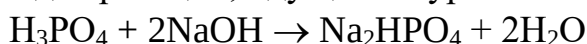
$$\mathfrak{E} = \frac{M}{n} = \frac{98,08}{2} = 49,04 (\text{г})$$

где $\mathfrak{E}$ – грамм-эквивалент, M – моль, n – число грамм-ионов водорода кислоты, которые вступают в реакцию.

Грамм-эквивалент ортофосфорной кислоты H_3PO_4 будет равен $1/3$ моля, т. е.

$$\mathfrak{E} = \frac{M}{n} = \frac{98,04}{3} = 32,68 (\text{г})$$

а для реакции, идущей по уравнению:



$$\mathfrak{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{98,02}{2} = 49,02 (\text{г})$$

Следовательно, грамм-эквивалент многоосновных кислот - величина непостоянная и определяется количеством ионов водорода H^+ , которые принимают участие в данной реакции.

Грамм-эквивалент оснований будет определяться числом OH^- ионов, которые прореагируют с ионами H^+ , например:

$$\mathfrak{E}_{\text{NaOH}} = \frac{M}{n} = \frac{40,00}{1} = 40,00 (\text{г})$$

$$\mathfrak{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M}{n} = \frac{79,09}{2} = 39,55 (\text{г})$$

$$\mathfrak{E}_{\text{Fe(OH)}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106,86}{3} = 35,62 (\text{г})$$

При вычислении грамм-эквивалентов солей учитывают число ионов металла и степень его окисления, например:

$$\mathfrak{E}_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{174,26}{2} = 87,13 (\text{г})$$

$$\mathfrak{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M}{n} = \frac{342,15}{26} = 13,16 (\text{г})$$

Что касается окислительно-восстановительных реакций, то грамм-эквивалент какого-либо вещества будет равен величине моля, деленной на число электронов, принятых или отданных атомом или ионом. Следовательно, расчет ведут по формуле 5.1:

$$\mathfrak{E} = \frac{M}{n} \quad (5.1)$$

где $\mathcal{E}$ – окислительный эквивалент, M – молекулярная масса, n – число перемещаемых электронов.

3. Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов

Рабочими титрованными растворами (титрантами) называются растворы с точно известной концентрацией. Титрованные растворы могут быть приготовлены различными способами. Если взять точную навеску нужного вещества (m , г), количественно перенести ее в мерную колбу, растворить и долить дистиллированной водой до метки, а затем закрыть пробкой и перемешать, то получим раствор требуемой концентрации, титр которого будет легко определяться по формуле 5.2:

$$T = \frac{m}{V} \quad (5.2)$$

Титрованные растворы, приготовленные таким способом, называют стандартными растворами или растворами с приготовленным титром. Однако далеко не все вещества могут быть использованы для приготовления таких растворов. Например, гидроксид калия, хлороводород и др. непригодны для приготовления таких растворов, так как в процессе взятия навески и приготовления их концентрация будет меняться в гидроксид калия будет вступать в реакцию с оксидом углерода (IV) и парами воды, находящимися в воздухе, хлороводород будет улетучиваться и т. д.

Вещества, которые могут быть использованы для получения растворов с приготовленным титром, называют **исходными (стандартными) веществами**. Последние должны удовлетворять следующим требованиям: вещества должны быть химически чистыми, состав их должен строго соответствовать химической формуле, они должны быть устойчивы в растворе и при хранении в твердом состоянии, для повышения точности концентрации раствора величина их грамм-эквивалента должна быть по возможности наибольшей. К таким веществам относят тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия Na_2CO_3 , щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, хлорид калия KCl , хлорид натрия NaCl , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Приготовление титрованных растворов из исходных веществ проводят таким же образом. Навеску вещества, необходимую для получения определенного объема раствора нужной концентрации, рассчитывают по формуле 5.3:

$$m = \frac{n \cdot \mathcal{E} \cdot V}{1000} \quad (5.3)$$

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а путем титрования ими раствора того или иного исходного вещества (или наоборот), называют **растворами с установленным титром**. Так, например, титр раствора серной кислоты определяют по тетраборату натрия, концентрацию раствора щелочи – по щавелевой кислоте и т. п.

Титры рабочих растворов могут быть также установлены косвенным путем, например: титр соляной кислоты - по раствору тетрабората натрия, а титр гидроксида калия - по соляной кислоте. Кроме того, в лабораторной практике титрованные растворы готовят, пользуясь «фиксанами» - стандарт-титрами. **Фиксанал** представляет собой строго определенное количество вещества (или его раствора), помещенного в запаянную ампулу, которое рассчитано для приготовления 1 л (чаще всего) 0,1 н. раствора. Поскольку ампула запаяна, то фиксанал может храниться весьма продолжительное время, за исключением растворов щелочей, последние при хранении быстро мутнеют вследствие взаимодействия щелочи со стеклом ампулы. Помутневшие растворы щелочей к употреблению непригодны.

Для приготовления титрованных растворов из фиксаналов в горлышко мерной колбы на 1000 мл вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который соответствующим углублением устанавливают ампулу фиксаналя. Затем легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив стеклянной палочкой верхнее отверстие в ампуле, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно моют дистиллированной водой, убирают воронку, добавляют раствор до метки и перемешивают.

Следует подчеркнуть, что при установке титра рабочего раствора необходимо по возможности применять те же методы и условия, какие будут использованы при проведении основного анализа.

По своему назначению титрованные растворы делят на **рабочие** и **исходные**. С помощью рабочих растворов производят титриметрические (объемно-аналитические) определения, узнают количество определяемых веществ в растворах. С помощью же исходных растворов определяют титр и нормальность рабочих растворов. Титрование при выполнении титриметрических определений производят двумя способами:

а) **способом отдельных навесок**, при котором берут несколько (2-3) близких по величине навесок анализируемого (или исходного) вещества, помещают каждую в отдельную колбу для титрования, растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды и полученные растворы титруют;

б) **способом пипетирования** - в этом способе навеску анализируемого (или исходного) вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Затем пипеткой берут определенную (аликвотную) часть раствора и титруют ее. Титрование повторяют 3-4 раза.

Необходимо отметить, что способ отдельных навесок будет давать более сопоставимые результаты, так как измерение объема будет производиться только один раз по бюретке. Способ пипетирования, несмотря на несколько меньшую точность (трехкратное измерение объема), характеризуется удобством и быстротой определения (уменьшается количество взвешиваний).

4. Вычисления в титриметрическом анализе

Расчеты, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.

Из курса неорганической химии известно, что концентрация растворов может быть процентной, молярной, нормальной и моляльной. В практике количественного анализа часто приходится проводить вычисления, связанные с переходом от одной концентрации к другой.

Пример 1. Вычислить молярную концентрации и нормальность 12-процентного раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Решение. Для перехода от одной концентрации к другой необходимо использовать табличные данные и найти плотность 12-процентного раствора H_2SO_4 ($d = 1,08$). Затем определяют объем 100 г раствора по формуле:

$$m = V \cdot d$$
$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,08} = 92,59 \text{ (мл)}$$

и вычисляют, сколько граммов H_2SO_4 содержит 1 л 12-процентного раствора серной кислоты:

92,59 мл раствора содержит 12 (г) H_2SO_4

1000 мл » » x (г) H_2SO_4

$$x = \frac{12 \cdot 1000}{92,59} = 129 \text{ (г)}$$

Зная, что в 1 л 12-процентного раствора имеется 129 г серной кислоты H_2SO_4 , определяют молярность:

$$M = \frac{m}{M_m} = \frac{129}{98,08} \approx 1,3$$

$$H = \frac{129}{\text{Э}} = \frac{129}{49,02} = 2,6 \text{ (г-экв/л)}$$

Пример 2. Сколько миллилитров соляной кислоты ($d = 1,19$) следует взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н. раствора соляной кислоты HCl ?

Решение. Сначала находим, сколько граммов соляной кислоты следует иметь, чтобы получить 1 л 0,1 н. раствора:

г-экв $\text{HCl} = 36,46$: 1 = 36,46 (г)

Поскольку требуется 0,1 н. раствора следовательно, для приготовления 1 л нужно взять 0,1 г-экв ($36,46 / 10$), т. е. 3,646 г, для приготовления 10 л; откуда $m = 3,646 \cdot 10 = 36,46$ (г)

По таблице находим содержание HCl , при $d = 1,19$ г/см³ оно будет 38,30 %. Составляем соотношение:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г раствора содержат } 38,30 \text{ г HCl} \\ \text{у г} \gg \gg 36,46 \text{ г HCl} \\ y = \frac{100 \cdot 36,46}{38,30} = 95,20 \text{ (г)} \end{array}$$

или

$$\frac{m}{d} = \frac{95,2}{1,19} = 80 \text{ (мл)}$$

Следовательно, для приготовления 10 л примерно 0,1 н. раствора нужно взять 80 мл соляной кислоты ($d = 1,19$), отмерив ее мерным цилиндром, и довести водой до объема 10 л.

Пример 3. Сколько граммов карбоната натрия Na_2CO_3 потребуется для приготовления 1 л 0,2 н. раствора его.

Решение

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_m}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ (г)}$$

Для приготовления 1 л 0,2 н. раствора карбоната натрия необходимо взять $m\text{Na}_2\text{CO}_3 (53,0 \cdot 0,2) = 10,6$, а для 2 л раствора - 21,2 г.

Пример 4. Вычислить молярность 0,3 н. раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

Γ -экв $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ равен $1/6$ моль, поэтому молярность:

$$M = \frac{0,3}{6} = 0,05$$

т. е. молярность 0,3 н. раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ будет равна 0,05.

Пример 5. Сколько нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н. раствора соляной кислоты HCl , чтобы получить 0,2 н. раствор?

Решение. Известно, что произведение объема раствора на его нормальность равно числу грамм-эквивалентов данного соединения в этом объеме, поэтому в данном случае можно применить равенство:

$$\begin{aligned} n_1 \cdot V_1 &= n_2 \cdot V_2 \\ V_2 &= \frac{n_1 \cdot V_1}{n_2} = \frac{0,8 \cdot 100}{0,2} = \frac{80}{0,2} = 400 \text{ (мл)} \end{aligned}$$

Сколько же нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н. раствора, чтобы получить 0,2 н. раствор?

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_2 - V_1 = 400 - 100 = 300 \text{ (мл)}.$$

Пример 6. В каком отношении нужно смешать 90-процентный раствор соляной кислоты с 10-процентным, если требуется получить 40-процентный раствор?

В данном случае целесообразно использовать графический прием «правило креста».

Согласно этому правилу составляем схему:

$$\begin{array}{ccc} 90 & 30 & 40 - 10 = 30 \text{ (мас. ч.)} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & 40 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ 10 & 50 & 90 - 40 = 50 \text{ (мас. ч.)} \end{array}$$

Следовательно, нужно взять 30 мас. ч. 90-процентного раствора и прилить к ним 50 мас. ч. 10-процентного раствора. Если написать «правило креста» в общем виде, то схема будет такова:

$$\begin{array}{ccc} a & & (c - b) = m_A \\ & \diagdown & / \\ & c & \\ & / & \diagdown \\ b & & (a - c) = m_B \end{array}$$

где m_A и m_B – количества растворов А и В, взятые для смешивания, a , b , c – соответственно концентрации А и В и раствора, получившегося в результате смешивания.

В том случае, если требуется узнать, какие количества растворов нужно взять, чтобы получить нужное количество раствора новой концентрации, сначала определяют отношение m_A / m_B , а затем делят заданное количество пропорционально этому отношению.

Сущность метода. Ацидиметрия и алкалиметрия

В основе метода кислотно-основного титрования положена реакция взаимодействия ионов водорода или гидроксония с ионами гидроксила, сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды (растворителя):



Этот метод применяется для количественного определения кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.), гидроксидов (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.), солей, способных гидролизаться в водных растворах (Na_2CO_3 , K_2CO_3), а также их смесей (смесь NH_4Cl и NaOH) и т. п.

Кислотно-основное титрование имеет два основных метода: **ацидиметрия** – определение оснований и **алкалиметрия** – определение кислот.

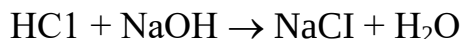
В качестве рабочих растворов используют чаще всего растворы кислот соляной и серной, растворы гидроксидов NaOH и KOH . Поскольку эти кислоты и гидроксиды не могут быть использованы как исходные вещества для приготовления титрованных растворов, то сначала готовят растворы примерной концентрации, а точный титр и нормальность их устанавливают по исходным веществам. Чаще всего применяют 0,1-0,5 н. растворы.

В качестве исходных веществ для установления титра растворов кислот используют тетраборат натрия или карбонат натрия безводный, а для установления титра растворов щелочей – щавелевую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарную $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ кислоту. Все эти вещества весьма удобны для работы и дают хорошие результаты при титровании.

Для выяснения сущности процессов, происходящих при кислотно-основном титровании, изучим реакцию среды в эквивалентной точке при различных случаях титрования. При данном методе точка эквивалентности может лежать в нейтральной ($\text{pH} = 7$), щелочной ($\text{pH} > 7$) и кислой среде ($\text{pH} < 7$).

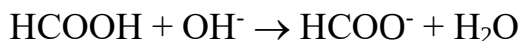
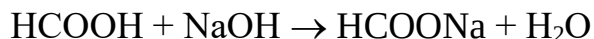
Различают следующие случаи титрования:

Титрование сильной кислоты сильной щелочью:

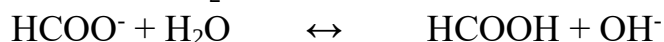
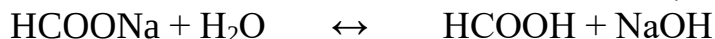


Образующаяся соль – хлорид натрия – не подвергается гидролизу, и раствор будет иметь нейтральную реакцию. Следовательно, при титровании сильной кислоты сильной щелочью точка эквивалентности находится в нейтральной среде.

Титрование слабой кислоты сильной щелочью:

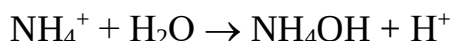
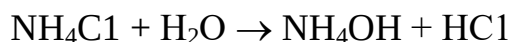


В точке эквивалентности образуется соль – формиат натрия, – которая, являясь солью слабой кислоты и сильного основания, гидролизуеться:



и в растворе появляется избыток ионов OH^- . Следовательно, при титровании слабых кислот сильными основаниями точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и будет находиться в щелочной среде.

Титрование слабого основания сильной кислотой:



Образующаяся соль – хлорид аммония – также гидролизуеться, и в растворе накапливаются ионы H^+ , что смещает точку эквивалентности в кислую зону. Поэтому при титровании слабого основания сильной кислотой точка эквивалентности тоже не совпадает с точкой нейтральности.

Из всего этого следует, что природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину pH раствора в точке эквивалентности, что и наблюдается при различных случаях титрования.

Индикаторы метода кислотно-основного титрования

При протекании реакции нейтрализации не наблюдается каких-либо внешних признаков (эффектов), которые можно было бы наблюдать визуально. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности необходимо применять соответствующие индикаторы. Последние меняют окраску в зависимости от изменения величины pH раствора, вследствие чего их называют **pH индикаторами**,

Известно довольно большое количество веществ, обладающих этим свойством, но не все они могут использоваться в качестве индикаторов. Вещества, которые можно применять в качестве индикаторов, должны удовлетворять определенным требованиям:

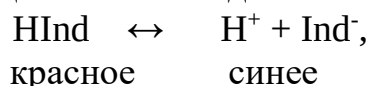
- окраска индикатора должна быть хорошо заметной;
- цвет индикатора должен резко изменяться в небольшом интервале pH,
- изменение окраски должно быть обратимым.

Окраска индикаторов метода кислотно-основного титрования меняется в определенном интервале значений pH, часто не строго в точке

эквивалентности, а с некоторыми отклонениями как в ту, так и в другую сторону. Эту погрешность называют **индикаторной ошибкой титрования**.

Механизм химико-физических процессов, вызывающих изменение окраски индикаторов, оставался неясным до конца XIX столетия и только В. Оствальдом (1894) была предложена ионная теория индикаторов, основанная на теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории, индикаторы метода кислотно-основного титрования рассматриваются как органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеет различную окраску. Так, если взять лакмус, то в водных растворах недиссоциированные молекулы имеют красную окраску, анионы - синюю.

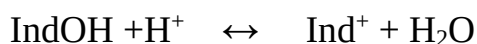
Реакцию диссоциации этого соединения можно выразить следующей схемой:



т. е. молекулы лакмуса в данном случае играют роль донора протонов, и если к раствору добавить 1-2 капли раствора гидроксида натрия, то OH^- ионы соединяются с H^+ ионами, и образуют молекулу воды. Поэтому равновесие сдвинется вправо и окраска раствора станет синей вследствие появления ионов Ind^- .

При добавлении 1-2 капель раствора соляной кислоты равновесие сместится в сторону образования HInd и раствор приобретет красную окраску. В случае нейтральной реакции молекулы и ионы HInd и Ind^- будут находиться в эквивалентном количестве и цвет раствора будет фиолетовым.

Следовательно, одни индикаторы будут донорами протонов- кислотные индикаторы, а другие могут играть роль акцептора H^+ -ионов, т. е. будут основными согласно схеме:



Индикаторы, имеющие две окрашенные формы, называют **двухцветными** (лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), а имеющие только одну окраску (одну форму) – **одноцветными** (фенолфталеин).

Ионная теория индикаторов наглядно объясняет механизм изменения окраски их под влиянием ионов H^+ и OH^- , поступающих в раствор. Она допускает и количественную интерпретацию. Ионная теория не дает полного представления о влиянии строения органических веществ на цветность их.

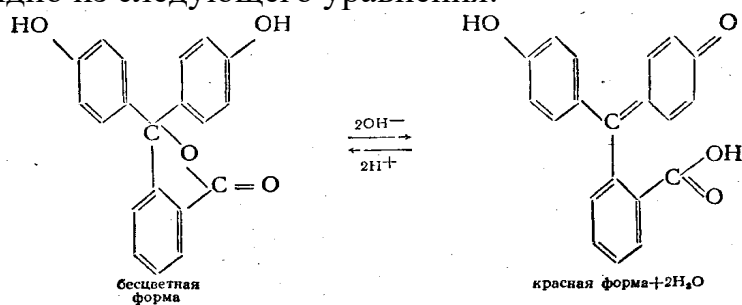
Как известно, окраска органических соединений зависит от наличия в их молекулах особых групп атомов, называемых «носителями цвета» - хромофорами. Так, например, хромофорами являются карбонильные группы, расположенные в определенной последовательности, нитрогруппа $\text{O} = \text{N} \rightarrow$, которая может переходить в нитрозогруппу $\text{HO}-\text{N} =$, азогруппа $-\text{N} = \text{N}-$, превращающаяся в гидразогруппу $=\text{N}-\text{NH}-$, бензойная группа переходящая в хиноидную и др.

Кроме хромофорных групп, на окраску веществ влияет наличие и других групп, которые усиливают интенсивность окраски первых. К этим группировкам атомов относятся гидроксильная группа OH^- , аминогруппа —

NH_2 , эфирная группа $-\text{O}-\text{CH}_3$, радикальная группа $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др. Эти группы называются **ауксохромными**.

Дальнейшие, более глубокие исследования механизма действия индикаторов показали, что ионная теория Оствальда не полностью раскрывает действительное положение вещей. Как выяснилось, окраска индикаторов зависит не только от диссоциации (ионизации) молекул индикатора, но и от их структуры и наличия в них хромофорных и ауксохромных группировок. Эти положения послужили основанием к возникновению новой теории индикаторов – хромофорной.

Согласно основным ее положениям, вследствие изменения pH раствора происходит внутримолекулярная перегруппировка атомов, а как результат этого - изменение окраски раствора. Эта перегруппировка атомов — явление обратимое и носит название **таутомерной изомерии**. Следовательно, индикаторы могут находиться в двух таутомерных формах и одна форма (в зависимости от величины pH) может переходить в другую. Данный процесс будет происходить до тех пор, пока не установится определенное состояние равновесия между ними. Например, для фенолфталеина устанавливается равновесие между бензольной и хиноидной структурами. Молекула фенолфталеина имеет три бензольных ядра, и одно из них может претерпевать хиноидную перегруппировку, которая и является хромофором, что хорошо видно из следующего уравнения:



Кроме того, молекула индикатора содержит две гидроксильные и одну карбоксильную группы, которые тоже претерпевают изменения. При введении в раствор OH^- -ионов происходит депротонизация и образование хиноидной структуры и двух молекул воды. При этом равновесие смещается вправо и раствор индикатора приобретает красный цвет. При введении в раствор ионов H^+ происходит обратный процесс, равновесие смещается влево и красная окраска постепенно исчезает. На основании этих данных фенолфталеин относят к кислотным индикаторам.

Необходимо отметить, что равновесие процесса таутомерных превращений происходит не сразу, а постепенно, в то время как равновесие диссоциации устанавливается мгновенно. Поэтому при титровании изменение окраски индикатора происходит во времени. Все это еще раз подтверждает, что ионная теория индикаторов не объясняет полностью процесс изменения окраски их.

По современным представлениям, наиболее вероятной является ионно-хромофорная теория индикаторов, согласно которой изменение окраски индикаторов вызывается присоединением к молекуле их ионов H^+ или

отнятием (отщеплением) ионов H^+ , что в свою очередь влечет за собой изменение структуры молекулы индикаторов. Таким образом, две рассмотренные теории фактически объединяются в одну ионно-хромофорную. Кроме изложенных теорий, существуют координационно-ионная, хинофенолятная и др.

Интервал перехода индикаторов, показатель индикатора pK , показатель титрования pT

Изменение окраски раствора индикатора при титровании связано с увеличением или уменьшением концентрации ионов H^+ и OH^- , а следовательно, переход цвета полностью зависит от величины pH титруемого раствора.

Так, если к раствору гидроксида ($NaOH$, KOH) добавить 2-3 капли индикатора метилового оранжевого, то жидкость окрасится в желтый цвет. При добавлении к этому раствору кислоты pH его будет уменьшаться, и, как показывает опыт, при $pH = 3,1$ окраска будет интенсивно розовой. Наоборот, если к розовому раствору прибавлять раствор щелочи (гидроксида $NaOH$, KOH), то при $pH = 4,4$ титруемый образец снова приобретает желтый цвет.

На основании этого опыта можно отметить, что конец реакции нейтрализации лежит неточно в точке эквивалентности, а в интервале $pH = 3,1$ до $4,4$. При проведении этой же реакции насыщения в присутствии такого индикатора, как фенолфталеин, зона перехода будет находиться между $pH = 8,0-10,0$. После того как величина pH достигнет 10, изменения окраски уже не будет, сколько бы гидроксида натрия ни добавлялось. Следовательно, интервал между двумя значениями pH , в котором будет происходить постепенное изменение цвета индикатора, и будет являться зоной перехода, или интервалом (перехода окраски индикатора). К этому определению интервала действия индикатора можно прийти и другим путем.

Если последний опыт рассмотреть с точки зрения ионно-хромофорной теории, то для фенолфталеина будут иметь место два равновесных состояния:

равновесие перехода одной таутомерной формы в другую, в данном случае бензольной в хиноидную (5.4):



где $K_{равн}$ – константа равновесия.

В свою очередь $HInd''$ будет за счет диссоциации давать уже другое уравнение равновесия 5.5.



тогда (5.6):

$$K_{дис} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{HInd''} \quad (5.6)$$

Перемножив почленно уравнения 1-е и 2-е и сократив на общий множитель H_{ind}'' , получим 5.7:

$$K_{равн} \cdot K_{дис} = \frac{[H_{ind}'] \cdot [H^+] \cdot [Ind^-]}{[H_{ind}^-] \cdot [H_{ind}^+]}$$

или

$$K_{равн} \cdot K_{дис} = K = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[H_{ind}']} \quad (5.7)$$

Поскольку K или $(K_{равн} \cdot K_{дис})$ – кажущаяся степень ионизации индикатора, а $[Ind^-]$ – концентрация щелочной формы $C_{щ.ф}$; $[H_{ind}']$ – концентрация кислотной формы $C_{к.ф}$. мы можем написать (5.8):

$$K = \frac{[H^+] \cdot C_{щ.ф}}{C_{к.ф}} \quad (5.8)$$

Откуда формула (5.9):

$$[H^+] = K \cdot \frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}} \quad (5.9)$$

Произведя логарифмирование, получим (5.10):

$$\lg [H^+] = \lg K + \lg \frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}},$$

или

$$pH = pK - \lg \frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}}, \quad (5.10)$$

где pK будет являться показателем индикатора.

Основное уравнение ионно-хромоборной теории индикаторов показывает также, что изменение величины pH связано со значением дроби (5.11):

$$\frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}} \quad (5.11)$$

которая показывает соотношение между кислотной и щелочной формами индикатора.

Не всякое добавление раствора щелочи или кислоты к раствору анализируемого вещества будет вызывать заметное изменение окраски, хотя величина pH и будет увеличиваться или уменьшаться. Возможность глаза воспринимать изменение цвета раствора весьма ограничена, поэтому только при довольно значительном изменении соотношения между кислотной и щелочной формами мы замечаем перемену окраски раствора.

Приведём пример:

$$pH = pK - \lg \frac{91}{9} = pK - 1$$

$$pH = pK - \lg \frac{91}{9} = pK - (-1) = pK + 1$$

На основании этих данных можно прийти к выводу, что интервал перехода индикатора колеблется от $pK + 1$ до $pK - 1$, т.е. $pH \approx pK \pm 1$. Для примера с фенолфталеином эта формула дает полное совпадение, так как интервал перехода его находится от 8-10.

В процессе титрования добавление рабочего раствора проводят до четкого изменения окраски раствора, которое можно наблюдать визуально. Если, например, титруют сильной кислотой раствор сильной щелочи, то в присутствии метилового оранжевого окраска продолжительное время будет оставаться желтой, хотя величина pH будет постепенно уменьшаться. Окраска станет желто-оранжевой тогда, когда pH титруемого раствора достигнет 4,4; четко оранжевой она станет при pH , равном 4,0.

Величину pH , при которой заканчивают титрование с данным индикатором, обозначают через pT и называют показателем титрования. Значение pT для некоторых индикаторов:

метилоранжевый = 4,0 лакмус = 7,0
метилоранжевый = 5,5 фенолфталеин = 9,0.

Кривые титрования

Для того чтобы иметь возможность выбрать индикатор для титрования, кроме качественных показателей, необходимо использовать методы, дающие количественную характеристику этого процесса. К таким методам относятся метод построения «кривых титрования», метод вычисления индикаторной ошибки, совершаемой при титровании.

Метод «кривых титрования». При прибавлении к 0,1 н. раствору кислоты раствора щелочи такой же нормальности происходит изменение реакции среды из кислой в нейтральную, а затем в щелочную. Количество прилитого раствора щелочи будет соответствовать определенной величине pH и цвету индикатора.

Чтобы иметь возможность точно изучить этот процесс и выбрать нужный индикатор, используют графический метод. Для этого на оси ординат откладывают величину pH , а на оси абсцисс - количество раствора $NaOH$ (в мл). При этом образуется кривая, которая будет характеризовать изменение pH в зависимости от количества миллилитров прилитого рабочего раствора. Различают три случая: А, Б и В.

А. Кривая титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием

Для построения кривой в коническую колбу наливают 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и из бюретки добавляют постепенно 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Рассчитывают величины pH , получающиеся в зависимости от прилитого количества миллилитров гидроксида, и по точкам строят кривую. Сначала находят начальную (исходную) точку кривой $HCl = 0,1$ н. = 0,1 М, поэтому концентрация $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}$ г-ион/л и $pH = 1$,

поскольку степень диссоциации соляной кислоты при $c = 0,1$ н. будет равна 1. $V_{\text{NaOH}} = 0$, начальная точка кривой будет иметь координаты: $x_1 = 0$, $y_1 = 1$. Затем определяют конечную точку кривой (точку эквивалентности). Концентрация растворов равна 0,1 н., поэтому на 20 мл соляной кислоты будет израсходовано 20 мл раствора гидроксида натрия и $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, а $\text{pH} = 7$.

В растворе будет находиться соль — хлорид натрия, которая не будет подвергаться гидролизу, и координаты точки эквивалентности будут $x_n = 20$, $\text{pH} = 7$ (точка «2»), Зная координаты начальной и конечной точек, приступают к расчету промежуточных точек. Допустим, что в точке 3 к 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты прибавили 18,00 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия NaOH, тогда в растворе осталось 2 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, т. е. в 10 раз меньше, и поэтому $C_3 = \frac{0,01}{10}$ и $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (10^{-2}) = 2$. В точке 4 прилили 19,80 мл NaOH, поэтому $C_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ и $\text{pH} = 3$.

Таким же способом рассчитывают и другие промежуточные точки. По данным таблицы 5.1 строим кривую титрования сильной кислоты сильным гидроксидом.

Таблица 5.1 – Изменение pH при титровании 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия

Прибавление NaOH		Остаток HCl		pH
%	мл	%	г-экв/л	
0	0	100	0,1	1
90	18	10	0,01	2
99	19,8	1,0	0,001	3
99,9	19,98	0.1	0,0001	4
			10^{-7}	7
100,0	20,00	0	Избыток	
100,1	20,02	0,1	0,0001	10
101	20,2	1,0	0,001	11
110	22	10,0	0,01	12
200	40	100	0,1	13

По кривой титрования видно, что к концу этого титрования происходит сильное изменение величины pH раствора и наблюдается резкий скачок. Если за время нейтрализации 99,9% кислоты pH изменяется постепенно от 1,0 до 4,0, то при добавлении весьма небольшого количества раствора гидроксида натрия (0,1 % до точки нейтрализации и 0,1% избыточных) pH повышается с 4,0 до 10,0. Последняя капля добавленной щелочи вызывает изменение pH на 6 единиц, а $[\text{H}^+]$ в 1 000 000 раз, поэтому кривая на этом отрезке занимает вертикальное положение – этот вертикальный участок

кривой называют скачком рН на кривой титрования, Если после достижения точки эквивалентности продолжать добавлять раствор гидроксида NaOH, то $[H^+]$ будет уменьшаться и кривая во второй половине будет такой же пологой, как и в первой.

Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью (рисунок 5.1) характеризуется такими особенностями:

- а) точка эквивалентности лежит на линии нейтральности;
- б) скачок рН на кривой титрования (при 0,1 н, растворах) имеет большой интервал – от рН = 4,0 до рН = 10;
- в) при титровании раствора щелочи кислотой начальная точка располагалась бы при рН = 13 – в нижней области графика.

На основании кривой титрования (для 0,1 н. растворов HCl и NaOH) можно сделать вывод, что в этом случае применимы следующие индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный и фенолфталеин, т. е. такие индикаторы, показатели титрования – рН которых находятся в области скачка рН на кривой.

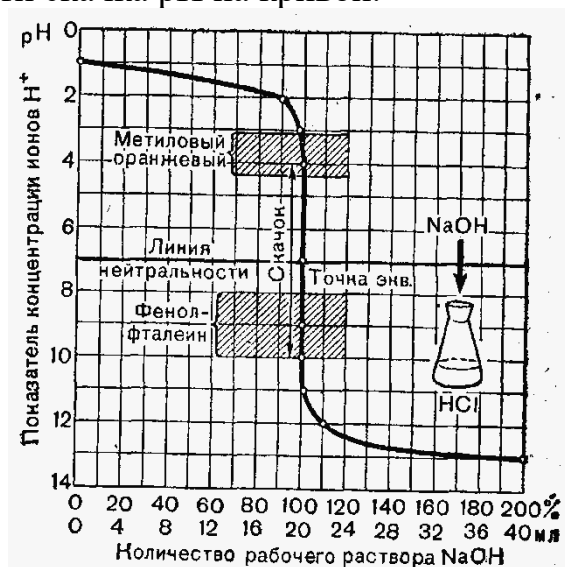


Рисунок 5.1 – Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Для того чтобы не усложнять расчеты, увеличение объема раствора при титровании не учитывают.

Б. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании слабой кислоты сильным основанием мы не можем применить способ определения точек кривой, использованный нами для вычисления $[H^+]$ в предыдущем варианте. В данном случае для определения рН в точке эквивалентности мы должны иметь в виду, что в растворе будет соль слабой кислоты и сильного основания, которая будет подвергаться гидролизу, и поэтому следует для расчета применять формулу, учитывающую эти явления. Она хорошо известна из курса качественного анализа.

Условия титрования будут идентичны первому случаю, т. е. берут 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты и прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора щелочи. Для определения начальной точки кривой титрования прежде всего вычисляют $[H^+]$ в 0,1 н. растворе уксусной кислоты:

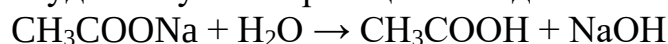
$$[H^+]^2 = K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}} \text{ и } [H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}},$$

Вычисляя, получаем:

$$-\frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = -0,5$$

Тогда $pH = 2,37 + 0,5 = 2,87$

pH в точке эквивалентности в данном случае будет уже рассчитываться с учетом явлений гидролиза, так как образовавшийся ацетат натрия будет вступать в реакцию с водой:



Следовательно, реакция раствора будет щелочная и

$$, \text{ а } pOH = 7 - \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Переходя к значению pH , получим:

$$\begin{aligned} pH &= 14 - pOH = 14 - \left(7 - \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \right) = \\ &= 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \end{aligned}$$

Значение $pK_{\text{кисл}}$ остается таким же, как и в первом варианте, т. е. 4,73, а величина $C_{\text{соли}}$ будет меняться вследствие разбавления раствора и составит 0,1 : 2, т. е. 0,05, а $\lg 0,05$, $\lg 5 \cdot 10^{-2} = 0,7 - 2 = 1,3$. Подставляя значения в основную формулу, получим:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \cdot 1,3 = 8,71$$

Для расчета pH в промежуточных точках кривой титрования можно пользоваться формулами, которые служат для определения $[H^+]$ и pH в растворах слабых кислот и их солей, а именно:

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

Допустим, что первый раз прилили 10,00 мл раствора гидроксида натрия NaOH, тогда количество оставшейся кислоты будет равно $(20 - 10) = 10$ мл, а объем в колбе увеличился и стал $20 + 10 = 30$ мл, следовательно, концентрация кислоты :

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0,1 \cdot (20 - 10)}{20 + 10} = 0,03 \text{ (мг/л)}.$$

Концентрация соли стала:

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03 \text{ (мг/л)},$$

следовательно, подставив значения в формулу, получим:

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,03}{0,03} = 4,73$$

Таким образом, можно рассчитать все нужные промежуточные точки и поместить их в таблицу 5.2.

На основании рассчитанных данных строят кривую титрования слабой кислоты сильной щелочью (рисунок 5.2), которая характеризуется следующими особенностями:

точка эквивалентности лежит в щелочной области $pH = 8,72$;

скачок pH на кривой титрования небольшой — от $pH = 8,0$ до $pH = 10,0$;

исходная точка лежит в менее кислой зоне: $pH = 3,0$ (2,87),

Таблица 5.2 – Изменение pH при титровании 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH 0,1 н. раствором гидроксида натрия $NaOH$

Прибавлено	$NaOH$	Остаток CH_3COOH	pH
%	Мл	%	
0	0	100	2,9
50	10	50	4,8
90	18	10	5,7
99	19,8	1	6,8
99,9	19,98	0.1	7,8
100	20,00	0	8,9
		Избыток	
100,1	20,02	0,1	10
101	20,2	1	11
110	22	10	12

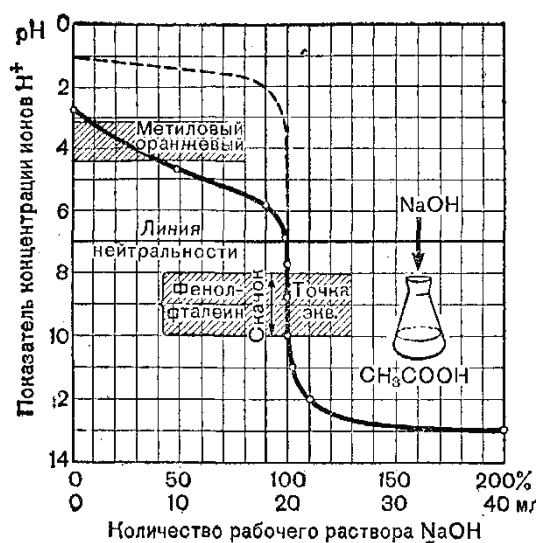


Рисунок 5.2 – Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

Образующаяся при титровании соль - ацетат натрия - дает при гидролизе слабощелочную среду, и поэтому точка эквивалентности не совпадает с линией нейтральности. Следовательно, для данного случая можно применить индикатор фенолфталеин, рН которого равен 9,0 и входит в область скачка. Возможность применения других индикаторов (метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса) исключается, так как рТ их будут находиться вне зоны скачка кривой.

В. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

При титровании слабого основания раствора аммиака в воде сильной кислотой для наглядности и удобства сравнения также берут 20 мл 0,1 н. слабого основания и добавляют из бюретки 0,1 н. раствор соляной кислоты. Необходимо отметить, что, поскольку в бюретке в данном случае будет кислота, а в колбе (для титрования) раствор гидроксида аммония, кривая титрования пойдет снизу вверх, так как начальная точка будет лежать при рН 0,1 н. раствора аммиака.

Точка эквивалентности будет соответствовать рН соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, и, следовательно, будет лежать в кислой среде (гидролиз).

Расчет начальной, конечной и промежуточных точек будет примерно идентичен второму случаю. Результаты его помещены в таблице 3.

Таблица 5.3 – Изменение рН при титровании 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида аммония 0,1 н. раствором соляной кислоты

Прибавлено HCl		Остаток NH ₄ OH	рН
%	Мл	%	
0	0	100	11,3
50	10	50	9,4
90	18	10	8,4
99	19,8	1	7,3
99,9	19,98	0,1	6,2
100	20,00	0	5,1
		Избыток	
100,1	20,02	0,1	4
101	20,2	1	3
110	22	10	2

На основании этих данных аналогичным методом строят кривую (рисунок 5.3).

Анализируя характер кривой, можно сделать следующие выводы:

- а) точка эквивалентности расположена в слабокислой среде (рН = 5,0);
- б) начальная точка лежит в слабощелочной среде;
- в) скачок рН на кривой титрования от рН = 4,0 до рН = 6,2.

В данном случае для титрования могут быть применены индикаторы, интервал рН которых лежит в зоне скачка кривой титрования, а именно метиловый красный (рТ = 5,5) и метиловый оранжевый (рТ = 4,0).

Титрование слабых оснований слабыми кислотами не применяют, так как оно невозможно, что и подтверждает отсутствие скачка на кривой.

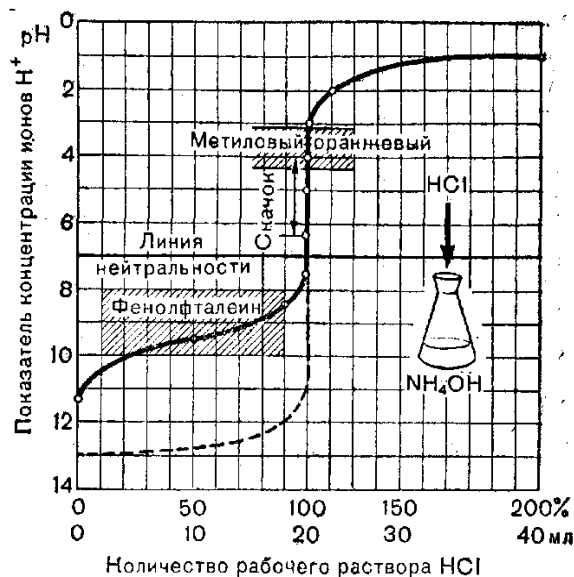


Рисунок 5.3 – Кривая титрования слабого основания сильной кислотой.

Многоосновные кислоты ионизируют по ступеням. Для сильных кислот ступенчатая ионизация не отражается на характере кривых титрования. Кривые титрования их идентичны кривым титрования одноосновных кислот. При титровании слабых многоосновных кислот для каждой ступени ионизации на кривой титрования определяется своя точка эквивалентности, которая характеризуется плавным перегибом (изгибом, рисунок 5.4).

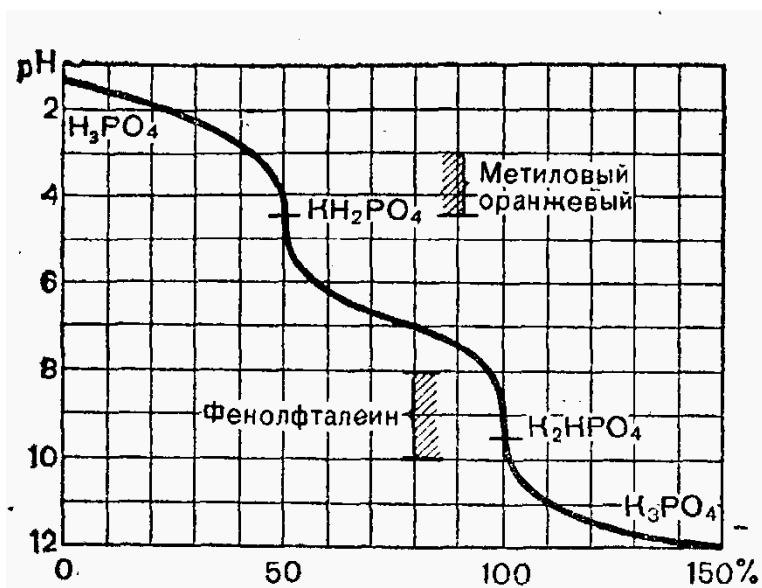


Рисунок 5.4 – Кривая титрования фосфорной кислоты

В том случае, когда эти перегибы резко вырисовываются, имеется возможность определить точки эквивалентности при титровании.

Аналогичные варианты наблюдают и при титровании многоатомных оснований.

Выбор индикатора. Прежде чем приступить к титрованию, необходимо рассчитать величину рН, при которой следует закончить процесс титрования. Определяя значение рН в точке эквивалентности и зная рН изменения окраски индикатора, подбирают соответствующий индикатор метода нейтрализации. Так, например, если мы хотим оттитровать раствор уксусной кислоты при помощи раствора гидроксида калия, мы узнаем рН в точке эквивалентности. Эта величина равна 9,0. Следовательно, берем индикатор с интервалом перехода около 9,0. Мы знаем, что таким индикатором является фенолфталеин, область перехода которого 8—10, а $pT = 9,0$.

Вести титрование в методе нейтрализации необходимо в присутствии индикатора, область перехода которого соответствует скачку рН.

Индикаторные ошибки титрования

Кроме метода кривых титрования, для выбора индикатора применяют способ вычисления индикаторной ошибки титрования.

Индикаторной ошибкой титрования называют погрешность, которая вызывается несовпадением показателя титрования, используемого индикатора с величиной рН в точке эквивалентности.

Благодаря этой погрешности анализируемый раствор или немного перетитровывают, или недотитровывают, поэтому после окончания титрования смесь содержит свободные ионы H^+ или OH^- . Различают несколько типов индикаторных ошибок.

Водородная ошибка титрования обуславливается наличием в растворе избытка ионов водорода. Это может быть или в результате недотитрования сильной кислоты сильной щелочью (H^+ нед-ошибка), или вследствие перетитрования сильного основания сильной кислотой (H^+ пер-ошибка).

Гидроксильная ошибка может быть двух видов: OH^- нед-ошибка и OH^- пер-ошибка.

Кислотная ошибка титрования обуславливается наличием в растворе нейтральных молекул слабой кислоты.

Основная ошибка титрования вызывается присутствием в растворе (после окончания титрования) нейтральных молекул слабого основания.

Водородная ошибка титрования

Пример 1. Вычислить водородную ошибку титрования, если даны показатель титрования индикатора рТ, нормальность раствора сильной кислоты н., объем ее V' мл и общий объем в конце титрования V'' мл.

Решение.

Выведем формулу для расчета. Каждый миллилитр нормального раствора будет содержать н.: 1000 г-экв кислоты, а для титрования взяли

$\frac{n \cdot V''}{1000}$ экв кислоты, содержащих такое же количество грамм-ионов H^+ .

Сколько же грамм-ионов H^+ останется несвязанными, если титрование закончили при $pH = pT$ применяемого индикатора?

Поскольку $pH = -\lg [H^+]$, постольку данным величинам pH и соответствует концентрация H^+ . Оставшееся количество недотитрованных ионов H^+ будет равно $[H^+] = 10^{-pT}$ экв/л.

После титрования в объеме V'' мл раствора количество грамм-ионов H^+ будет равно:

Эта величина и является H^+ -ошибкой:

$$\frac{n \cdot V'}{1000} - 100\% \quad \frac{10^{-pT} \cdot V''}{1000}$$

Отсюда H^+ -ошибка будет равна:

$$y\% = \frac{10^{-pT} \cdot V''}{1000} - y\%$$

Таким образом вычисляют индикаторную ошибку и решают вопрос, можно ли применять данный индикатор или нет. В том случае, если индикатор не дан, его подбирают так, чтобы pT был возможно ближе к величине pH в точке эквивалентности (эта ошибка должна быть примерно $\pm 0,2\%$).

Пример 2. Вычислить индикаторную ошибку, если титровать 0,12 н. раствор соляной кислоты 0,12 н. раствором гидроксида натрия с метиловым оранжевым.

Решение.

1. Точка эквивалентности при титровании соляной кислоты HCl гидроксидом натрия достигается при $pH = 7$, а титрование заканчивают при $pH = 4$. Следовательно, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество ионов H^+ (избыточная кислотность), что и вызовет H^+ -ошибку.

2. Так как нормальность обоих растворов одинакова, то на реакцию затрачиваются равные объемы кислоты и щелочи. Поэтому объем в конце титрования увеличится в два раза и будет равен $2V'$, т. е. $V'' = 2V'$.

Используя формулу, находим:

H^+ -ошибка (%)

Знак «минус» показывает, что анализируемый раствор HCl недотитрован. Величина 0,2% говорит о том, что погрешность не выходит за допустимые пределы, и, следовательно, индикатор метиловый оранжевый в данном случае применим.

Гидроксидная ошибка титрования.

Пример 3. Вычислить OH^- -ошибку, если титруют V' мл нормального раствора сильной щелочи сильной кислотой и если объем раствора в конце титрования будет V'' мл.

Решение.

Титрование заканчивают при $pH = pT$ взятого индикатора, т. е. в данном случае при $pH = 14 - pT$. Следовательно, в конце титрования $[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$. Тогда в V'' мл раствора будет содержаться:

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V''}{1000}$$

грамм-ионов OH^- , а это и будет OH^- -ошибкой.

Для выражения данной ошибки в процентах также составляем пропорцию:

$$\frac{n \cdot V'}{1000} = 100 (\%)$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V''}{1000} = X (\%)$$

$$x(\%) = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V'' \cdot 100}{n \cdot V'}$$

Пример 4. При титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты HCl 0,1 н. раствором гидроксида натрия $NaOH$ в присутствии фенолфталеина титрование заканчивается при $pH = pT - 9$, т. е. при $[H^+] = 10^{-9}$ г-ион/л (в щелочной среде). Следовательно, при титровании будет иметься некоторый избыток щелочи, что приведет к OH^- -ошибке, которую необходимо определить в %..

Решение.

Пользуясь формулой, имеем:

$$x_{OH^- \text{-ошибка}} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2V'' \cdot 100}{n \cdot V'} = \frac{10^{-5} \cdot 2V'' \cdot 100}{10^{-1} \cdot V'} =$$

$$= 200 \cdot 10^{-4} = 2,20 \cdot 10^{-2}, \text{ или } \pm 0,02 \%$$

Кислотная ошибка титрования. Вычислим кислотную ошибку титрования, т. е. погрешность, вызванную наличием недиссоциированных молекул слабой кислоты в конце титрования (HAn).

Написав уравнение постоянной диссоциации данной кислоты в растворе, имеем (5.12):

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} \quad (5.12)$$

Преобразовав данное уравнение, получим (5.13);

$$\frac{[HAn]}{[An^-]} = \frac{[H^+]}{K_{\text{дис}}} \quad (5.13)$$

Поскольку HАп – кислота слабая, величина (HАп) практически будет равна общей концентрации свободной кислоты в растворе, а величина [Ап⁻] – концентрации соли в растворе.

Но каждый моль соли образуется в результате нейтрализации 1 моль кислоты. Поэтому отношение (5.14):

$$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} \quad (5.14)$$

можно рассматривать как отношение концентраций неоттитрованной части кислоты к оттитрованной и считать его мерой величины кислотной ошибки титрования.

Зная, что $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$, а $K. = 10^{-\text{pK}}$, введем эти величины в уравнение:

$$\text{HAn-ошибка} = \frac{\text{неоттитров. кислота}}{\text{оттитров. кислота}} = \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pK}}}$$

получим окончательную формулу:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{\text{pK}-\text{pT}}$$

Пример 5. Вычислить ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым.

Решение.

Для выяснения типа ошибки вычисляем рН раствора в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 8,74$$

При вычислении $C_{\text{соли}}$ учитывается увеличение объема раствора в два раза при титровании. Вследствие этого $C_{\text{соли}}$ будет равна 0,05 М.

Поскольку титрование с метиловым оранжевым заканчивается при рН = 4, то в растворе по окончании титрования будет присутствовать избыточная (неоттитрованная) уксусная кислота. Уксусная кислота -кислота слабая, поэтому она вызовет HАп-ошибку.

Используя уравнение:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{\text{pK} - \text{pT}} = 10^{4,76-4} = 10^{0,76}$$

и, следовательно, HАп-ошибка = 5,7. Отсюда следует, что неоттитрованная часть уксусной кислоты будет относиться к оттитрованной ее части как 5,7 : 1, т. е. из 6,7 части, взятой для титрования, кислоты останется неоттитрованной 5,4.

Выражая ошибку (в %), получим:

$$\begin{array}{l} 6,7 \text{ ч. кислоты составляет } 100\% \\ 5,7 \text{ ч. } \text{—————} x \% \end{array}$$

Следовательно, титровать уксусную кислоту в присутствии индикатора метилового оранжевого нельзя, так как ошибка во много раз превышает допустимую величину.

При выборе индикатора для титрования слабых кислот сильными основаниями рекомендуется руководствоваться правилом.

Если титрование нужно провести так, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, т. е. чтобы оставшаяся неоттитрованная часть составила не более 0,001 от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы рТ индикатора превышал бы величину рК не менее чем на 3 единицы, т. е. $pT \geq pK + 3$, или $10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$

Пользуясь этим правилом, можно сказать, что для получения хороших результатов уксусную кислоту можно титровать с индикаторами, у которых $pT \geq 7,73$. Следовательно, целесообразно использовать индикатор фенолфталеин с $pT = 9$, крезоловый пурпурный с $pT = 8,2$.

Щелочная ошибка титрования. Щелочная ошибка титрования вычисляется так же, как и кислотная. Для вычисления ошибки пишут уравнение постоянной диссоциации основания и преобразуют его (5.15):

$$MeOH \leftrightarrow Me^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[Me^+] \cdot [OH^-]}{[MeOH]}, \text{ или } \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K} \quad (5.15),$$

Где

$$\frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{\text{неоттитр. основание}}{\text{оттитров. основание}} = MeOH - \text{ошибка}$$

Поскольку рН в конце титрования равен рТ, а $pOH^- = 14 - pT$. Получим (5.16):

$$MeOH - \text{ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK=pT-14} \quad (5.16)$$

Следовательно, титрование может быть достаточно точным при условии, если MeOH-ошибка равна или меньше величины 10^{-3} , т. е.

$pK + pT - 14 \leq 3$, или $pT \leq 11 - pK$. Поэтому при титровании раствора аммиака в воде ($p/C = 4,75$) можно применить индикатор с $pT \leq 6,25$. Для того положения можно использовать индикаторы метиловый красный ($pT = 5,5$) и метиловый оранжевый ($pT = 4$).

Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Данная группа методов основана на окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают между рабочим раствором и определяемым веществом. К этой группе относятся:

а) перманганатометрия – рабочий раствор $KMnO_4$ - окислитель, при помощи которого определяют ионы Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- и др.;

б) иодометрия, где в качестве окислителя используют I_2 , а в виде восстановителя I^- . Этим способом определяют $KMnO_4$, MnO_2 , Cl_2 , Na_2SO_3 и др.;

в) хроматометрия – в качестве окислителя применяют рабочий раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$;

г) броматометрия – используют в качестве рабочего раствора окислитель – бромат калия $KBrO_3$;

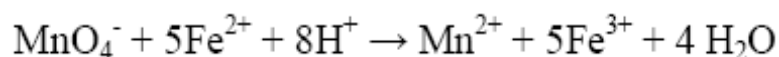
д) ванадатометрия – рабочим раствором служит раствор ванадата аммония NH_4VO_3 ;

е) цериметрия – окислителем и рабочим раствором являются различные соединения церия Ce (IV) .

Кривые титрования по методу окисления - восстановления

При редоксиметрическом титровании изменяются концентрации участвующих в реакции веществ или ионов, а, следовательно, и окислительно-восстановительный потенциал раствора (E). Если величины окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующие различным моментам титрования, наносить на график, то получаются кривые титрования, аналогичные кривым, получаемым по методу кислотно-основного титрования.

В качестве примера рассчитаем и построим кривую титрования соли железа (II) перманганатом в кислой среде. Ионное уравнение этой реакции таково:



В любой из моментов титрований раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Следовательно, для вычисления величин E имеются два уравнения 5.17-5.18:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.17)$$

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (5.18)$$

Пока оттитровано еще не все железо (II), концентрации Fe^{3+} и Fe^{2+} для любого момента титрования вычислить очень легко. Концентрации оставшихся, не вошедших в реакцию MnO_4^- -ионов, вычислить гораздо труднее, так как приходится использовать константу равновесия данной окислительно-восстановительной реакции, которая должна быть известна, и учитывать концентрации ионов в каждый момент титрования. Поэтому удобнее пользоваться уравнением (5.17). Наоборот, при введении избытка перманганата легко вычисляются концентрации MnO_4^- и Mn^{2+} в растворе и гораздо труднее - концентрация оставшихся, не вошедших в реакцию Fe^{2+} -ионов; поэтому для вычисления E следует применять уравнение (5.18).

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 ничтожно малой концентрации присутствуют и Fe^{3+} -ионы. Поэтому для расчета первой точки на кривой титрования можно взять любое малое отношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, например 1/10000, 1/1000 и т. п.

Вычислим потенциал раствора для момента, когда к 100 мл раствора FeSO_4 прибавлено 50 мл раствора KMnO_4 данной нормальности. Очевидно, в рассматриваемый момент только 50% Fe^{2+} -ионов, находившихся в 100 мл взятого раствора, перешло в Fe^{3+} . Поэтому можно написать (5.19):

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,77 \text{ в} \quad (5.19)$$

Особенный интерес представляют те точки на кривой титрования, которые соответствуют 0,1 мл недостатка и 0,1 мл избытка KMnO_4 , так как они определяют собой величину скачка потенциала около точки эквивалентности. Вычислим первую из этих точек (начало скачка). Поскольку в этот момент прилито 99,9 мл KMnO_4 , т. е. на 0,1 мл меньше, чем требуется по уравнению реакции, в растворе осталось неоттитрованным железо (II) в объеме 0,1 мл и оттитровано все остальное количество Fe^{2+} , находившееся в объеме 99,9 мл первоначального раствора. Следовательно, для этого момента (5.20):

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{99,9}{1} = 0,944 \text{ в} \quad (5.20)$$

Найдем теперь величину E в конце скачка, т. е. при введении 100,1 мл раствора перманганата. Из этого количества 100 мл затрачено на реакцию с Fe^{2+} , т. е. MnO_4^- восстановлен до Mn^{2+} . В виде MnO_4^- осталось то количество перманганата, которое содержалось в избытке (0,1 мл) раствора. Следовательно, отношение $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$ в этот момент равно 0,1:100 (5.21):

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1 [\text{H}^+]^8}{100} \quad (5.21).$$

Если принять, что концентрация H^+ -ионов в растворе равна 1 г-ион/л, то получим 5.22:

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg 10^{-3} = 1,475 \text{ в} \quad (5.22)$$

Следовательно, скачок потенциала, обнаруживаемый в этих пределах титрования, будет равен $1,475 - 0,944 = 0,531 \text{ в}$.

Вычислим величину E в точке эквивалентности. Для этого в

$$\begin{aligned} E &= 0,77 + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \\ 5E &= 5 \times 1,51 + 0,058 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \\ 6E &= 0,77 + 5 \times 1,51 + 0,058 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.23) \end{aligned}$$

приведенных выше выражениях (5.17) и (5.18) уравниваем коэффициенты при

членах, содержащих логарифмы [путем умножения уравнения (5.18) на 5]. После этого оба уравнения почленно сложим

Так как в точке эквивалентности MnO_4^- -ионы вводятся в раствор в количестве, соответствующем уравнению реакции, то и при равновесии на каждый оставшийся в растворе MnO_4^- -ион должно приходиться 5 Fe^{2+} -ионов.

Следовательно, в точке эквивалентности концентрации Fe^{2+} в пять раз больше концентрации MnO_4^- , т. е. $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$. В то же время: $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$.

Поделив второе из этих равенств на первое, получим 5.24:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} \text{ и } \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]} = 1 \quad (5.24)$$

А так как $\lg 1 = 0$, из уравнения (5.23) следует 5.25:

$$E = \frac{0,77 + 5 \times 1,51}{6} = 1,387 \text{ в} \quad (5.25)$$

В общем виде, если стандартные потенциалы пар, соответствующие взятым окислителю и восстановителю, равны $E_{\text{ок}}^0$ и $E_{\text{вос}}^0$, а стехиометрические коэффициенты при них – a и b , то окислительно-восстановительный потенциал раствора в точке эквивалентности равен:

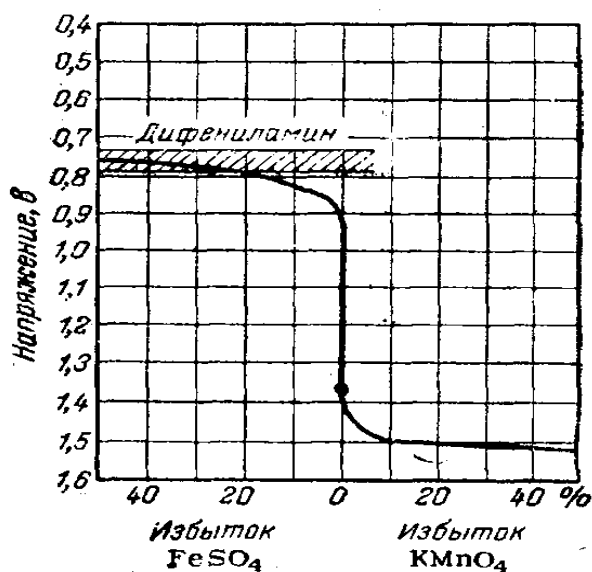


Рисунок 5.5 – Кривая титрования раствора FeSO_4 перманганатом (при $[\text{H}^+] = 1$)

Кривая редоксиметрического титрования (рисунок 5.5) имеет такой же вид, как и кривые титрования по методам, основанным на реакциях соединения ионов. Вблизи точки эквивалентности здесь тоже наблюдается резкий скачок потенциалов. Наоборот, другие участки кривой идут полого, т. е. величина E изменяется при титровании очень медленно. Наличием скачка на кривой титрования можно воспользоваться для точного фиксирования точки эквивалентности с помощью индикаторов.

В то же время кривые редоксиметрического титрования обычно не зависят от разбавления раствора, поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением раствора не изменяется. Кроме того, область скачка на кривой редоксиметрического титрования можно значительно расширить, если один из образующихся при реакции ионов связывать в комплекс, чем иногда успешно пользуются на практике.

Индикаторы, применяемые в редоксиметрии

В некоторых случаях редоксиметрии при титровании оказывается возможным обойтись без индикаторов.

Подобное *безындикаторное титрование* возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом, особенно в кислой среде. Как известно, малиново-фиолетовая окраска MnO_4^- при этом исчезает в результате восстановления этого иона до почти бесцветного Mn^{2+} . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрасит раствор в явственно розовый цвет.

Без индикатора можно также титровать восстановители раствором иода, поскольку присущая ему темно-бурая окраска исчезает в результате восстановления I_2 до I^- , и раствором соли церия (IV), так как он окрашен в желтый цвет, а соли церия (III) бесцветны. Однако результаты титрования получаются менее точными, чем при титровании перманганатом, потому что окраска перечисленных веществ менее интенсивна, чем окраска $KMnO_4$. Поэтому в редоксиметрическом титровании, как правило, применяют индикаторы.

Индикаторы для редоксиметрических титрований по их действию можно разделить на две группы.

1 Индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, крахмал является прекрасным индикатором на I_2 , так как образует с иодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

2 Индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала. Такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

Из сказанного ясно, что *окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.*

Если обозначить эти формы схематически через $Ind_{ок}$ и $Ind_{вос}$, то их превращения друг в друга можно представить при помощи следующего уравнения: $Ind_{ок} + ne \leftrightarrow Ind_{вос}$

Очевидно, эта система представляет собой окислительно-восстановительную пару. Применяя к ней уравнение Нернста, получим (5.26):

$$E_1 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ind_{ок}]}{[Ind_{вос}]} \quad (5.26)$$

где E^0 – стандартный потенциал данной пары, т. е. потенциал, отвечающий случаю, когда $[Ind_{ок}] = [Ind_{вос}]$.

Если к раствору какого-либо восстановителя (или окислителя) прибавить 1-2 капли раствора того или иного окислительно-восстановительного индикатора, то установится соответствующее потенциалу раствора отношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора. При этом раствор приобретет соответствующую данному отношению окраску. Если такой раствор титровать каким-либо окислителем (или восстановителем), то величина потенциала E будет изменяться. Соответственно будет меняться также и отношение $[Ind_{ок}]/[Ind_{вос}]$. Однако, как и для индикаторов метода кислотно-основного титрования, не всякое изменение этого отношения наш глаз воспринимает как изменение окраски. Если принять, что при наличии одной из различно окрашенных форм индикатора глаз перестает замечать тогда, когда концентрация ее становится в 10 раз меньше, чем концентрация другой формы, то для области перехода окислительно-восстановительного индикатора получим следующие пределы значений E (5.27):

$$\begin{aligned} E_1 &= E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{10} = E^0 - \frac{0,058}{n} \quad (\text{окраска } Ind_{вос}) \\ E_2 &= E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{10}{1} = E^0 + \frac{0,058}{n} \quad (\text{окраска } Ind_{ок}) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Следовательно, интервал перехода (pT) описывается уравнением 5.28:

$$pT = E^0 \pm \frac{0,058^*}{n} \quad (5.28)$$

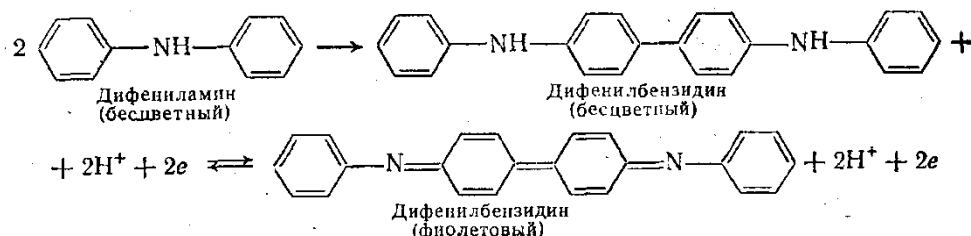
Таким образом, интервал перехода индикатора лежит между значениями двух потенциалов, один из них на $0,058/n$ больше, другой на $0,058/n$ меньше, чем его стандартный потенциал.

В случае индикатора дифениламина, для которого $E^0 = + 0,76$ в, а $n = 2$, интервал перехода лежит в пределах (5.29):

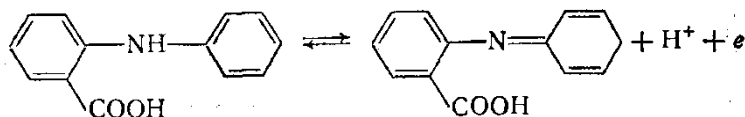
$$\begin{aligned} \text{от } E_1 &= 0,76 + \frac{0,058}{2} \approx 0,73 \text{ в} \\ \text{от } E_2 &= 0,76 - \frac{0,058}{2} \approx 0,79 \text{ в} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Приведем несколько примеров редокс-индикаторов.

Дифениламин является одним из первых редокс-индикаторов, описанных в литературе; E° дифениламина 0,76 в при pH = 0. Дифениламин вначале необратимо окисляется до дифенилбензидина, который обратимо окисляется до дифенилбензидина фиолетового:

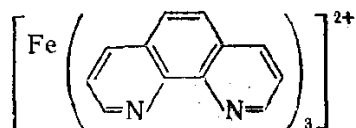


N-Фенилантраниловая кислота. Стандартный потенциал E° этого индикатора равен 1,08 в; переход окраски от бесцветной к красно-фиолетовой обратим:

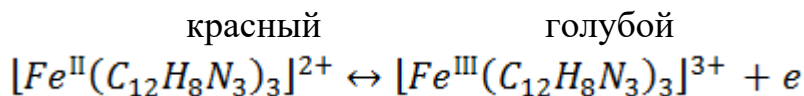


Реакция окисления аналогична реакциям, протекающим с другими дифениламинами.

Ферроин. Этот индикатор принадлежит к группе очень интересных индикаторов, которые представляют собой комплексы неорганических ионов с органическими реагентами. Ферроин-комплексное соединение 1,10-фенантролина (о-фенантролин) с железом. (II), окрашенное в ярко-красный цвет:



При окислении ферроина образуется комплексное соединение Fe^{111} , имеющее бледно-голубой цвет:



Потенциал перехода окраски зависит от $[\text{H}^+]$; в 1 М H_2SO_4 $E^\circ = 1,06$ в.

Чтобы окраска окислительно-восстановительного индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

Основной недостаток окислительно-восстановительных индикаторов в том, что в зависимости от pH раствора обычно изменяется значение потенциала, при котором наблюдается переход индикатора из одной формы в другую. Изменение окраски некоторых окислительно-восстановительных

индикаторов происходит довольно медленно, нередко образуются промежуточные соединения.

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		E^0 , в при $[H^+]=1$
	Ind _{ок}	Ind _{вос}	
Дифениламин	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+0,76
Дифениламиназосульфоновая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+0,84
Фенилантраниловая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+1,08
о-Фенантролин-Fe ²⁺ -комплекс (ферроин)	Бледно-голубой	Красный	+1,06
о,о'-Дифениламиндикарбоновая кислота	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+1,26

Скорость реакций окисления - восстановления

Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, затрудняющих их использование в титриметрическом анализе.

К этим особенностям относится, например, обратимость. Поэтому в некоторых случаях приходится тем или иным способом сдвигать равновесие в желаемом направлении. Другой особенностью является различная скорость разных окислительно-восстановительных реакций.

Зная E^0 , можно лишь предвидеть возможность или невозможность прохождения окислительно-восстановительной реакции: данная система может быть окислена лишь такой системой, окислительно-восстановительный потенциал которой выше. Следует учитывать также и скорость протекания реакции: система может иметь очень высокий потенциал, но действовать как окислитель с очень малой скоростью, например для персульфата $E^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = +2,0$ в, однако этот окислитель реагирует с некоторыми восстановителями с такой малой скоростью, что ее можно считать равной нулю.

Как известно, медленно протекающие реакции непригодны для титрования, так как оно в этом случае не только затянулось бы, но не могло бы быть выполнено достаточно точно. Поэтому при использовании таких реакций в объемном анализе необходимо их ускорять.

Есть ряд способов для увеличения скорости реакций:

1. **Повышение температуры.** Как правило, с повышением температуры на каждые 10 град скорость реакции увеличивается в 2-3 раза. Поэтому нередко реакция, практически не идущая при комнатной

температуре, при нагревании протекает с достаточной скоростью. В качестве аналитически важного примера можно привести реакцию, происходящую при титровании сурьмы (III) броматом калия в кислой среде:



При комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Титрование проводят при 70-80°C, в этих условиях титрование проходит нормально, так как скорость реакции значительно увеличивается.

2. Изменение $[\text{H}^+]$ и концентраций реагирующих веществ. Согласно закону действия масс скорость химических реакций в гомогенной (однородной) среде прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрации эти должны быть взяты в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Например, скорость реакции (5.30):



по закону действия масс должна равняться:

$$v = k [\text{I}^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2$$

где k – константа скорости реакции.

Если концентрации всех трех веществ сделать одинаковыми, равными C , то получим (5.31):

$$v = kC^5 \quad (5.31)$$

Однако, в действительности скорость этой реакции пропорциональна не пятой степени концентрации, а ее квадрату, т. е. $v = kC^2$. Причина отклонений заключается в том, что в процессе реакций часто происходит не только переход электронов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов. Сложные реакции проходят всегда через ряд промежуточных стадий, так что уравнения реакций не отражают действительного течения процесса, а являются лишь суммарными. Скорость же всего процесса зависит именно от скоростей течения отдельных промежуточных стадий и потому не может быть заранее определена на основании суммарного уравнения реакции.

Обычно неизвестно, каковы именно эти промежуточные стадии. В отдельных случаях, однако, удастся выяснить их и, таким образом, проследить действительное течение процесса.

Например, реакция (5.30), является, судя по приведенному уравнению, пятимолекулярной. Экспериментально установлено, что в одной из промежуточных стадий ее происходит образование аниона иодноватистой кислоты по уравнению:



Далее, образовавшиеся IO^- -ионы соединяются с H^+ :



и, наконец, HIO , являющаяся энергичным окислителем, окисляет I^- -ионы:



Почленно складывая уравнения (5.32), (5.33) и (5.34), получаем суммарное уравнение реакции (5.30).

Очевидно, *скорость подобной сложной реакции определяется скоростью наиболее медленно протекающей промежуточной стадии ее.* Наиболее медленной стадией рассматриваемого окислительно-восстановительного процесса является реакция (5.32), а так как она бимолекулярная, скорость всего процесса должна быть пропорциональна квадрату концентрации, что и наблюдается на опыте.

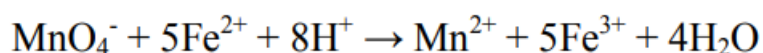
Следовательно, отклонения от закона действия масс, наблюдаемые в отношении скоростей окислительно-восстановительных реакций, являются лишь кажущимися и объясняются существованием обычно точно неизвестных промежуточных стадий окислительно-восстановительных процессов.

3. ***Присутствие катализатора.*** Различают положительные катализаторы, которые ускоряют реакции, и отрицательные, замедляющие их. Катализатором может быть постороннее вещество и может быть продукт реакции – ***автокатализ.***

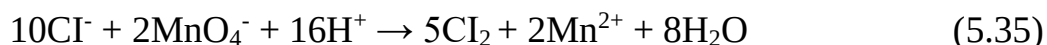
В качестве примера можно привести реакцию между оксалатионом и перманганатом. Эта реакция рассматривалась многими исследователями. Впервые она была детально изучена Н. А. Шиловым. Известно, что если смешать чистые, не содержащие примесей растворы щавелевой кислоты и перманганата калия, то реакция, несмотря на большую разность потенциалов, практически не протекает. И только спустя значительный промежуток времени реакция начинает протекать с большой скоростью. При титровании растворов оксалата перманганатом первые капли перманганата обесцвечиваются очень медленно, но потом реакция протекает очень быстро, и перманганат обесцвечивается мгновенно. Уже давно было замечено, что реакция протекает быстро лишь в том случае, если в растворе присутствуют Mn^{2+} -ионы, которые играют роль катализатора в данной реакции. Пока их концентрация мала, реакция протекает медленно. Это типичный пример автокатализа.

4. ***Индукцированные реакции.*** Скорость химической реакции может резко изменяться при возникновении индуцированных (сопряженных) реакций. Явление химической индукции известно более ста лет. Его изучали и изучают многие исследователи, так как возникновение индуцированных реакций служит источником многих ошибок в анализе. Сущность явления состоит в том, что некоторые окислительно-восстановительные реакции без индуктора не протекают или протекают медленно. Индуктор в отличие от катализатора обязательно принимает участие в первичной реакции и не регенерируется.

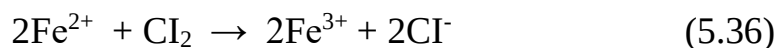
В качестве примера индуцированных реакций рассмотрим реакцию титрования солей Fe^{2+} перманганатом:



Как видно из уравнения, реакция идет с участием H^+ -ионов, и поэтому ее следует проводить в кислой среде. Однако для количественного протекания реакции далеко не безразлично, с какой кислотой вводят H^+ -ионы. Опыт показывает, что при титровании в сернокислой среде расход перманганата строго соответствует содержанию Fe^{2+} и результат определения получается правильным. Наоборот, при титровании в присутствии HCl или хлоридов наблюдается повышенный расход $KMnO_4$. Это указывает на то, что он затрачивается на какую-то побочную реакцию. Если учесть, что титруемый раствор пахнет хлором, станет ясным, что эта реакция протекает следующим образом (5.35):



Конечно, хлор, образующийся в этой реакции, должен, в свою очередь, окислять Fe^{2+} (5.36):

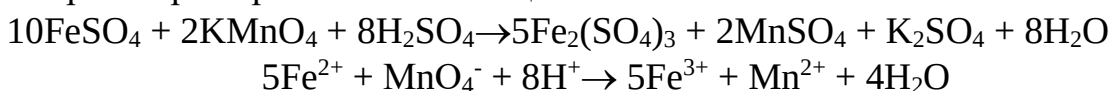


Если бы весь хлор оставался в растворе, то количество окисленного им железа было бы строго эквивалентно количеству перманганата, затраченного на образование Cl_2 . В действительности, часть хлора успевает улетучиться, что и является причиной повышенного расхода $KMnO_4$ при титровании.

Таким образом, реакция между MnO_4^- и Fe^{2+} индуцирует реакцию между MnO_4^- и Cl^- .

Основы метода перманганатометрии

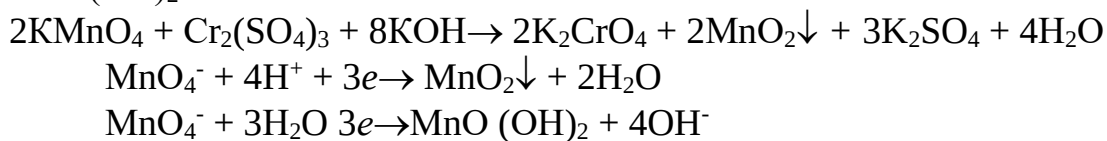
В основе метода перманганатометрии лежит реакция окисления ионом перманганата MnO_4^- . Окисление можно проводить перманганатом калия в кислой, щелочной или нейтральной среде. При реакции в кислой среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (II) и малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается:



Марганец снижает степень окисления на 5 единиц, что указывает на то, что MnO_4^- принимает пять электронов. Значит, грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен в данном случае:

$$\Theta = \frac{158,03}{5} = 31,61 (г)$$

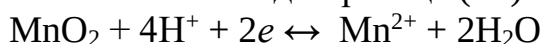
При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), например до марганцоватистой кислоты $MnO(OH)_2$:



Ион MnO_4^- принимает 3 электрона. Следовательно, грамм-эквивалент $KMnO_4$ здесь будет равен:

$$\Theta = \frac{158,03}{3} = 52,68 (г)$$

Ион Mn^{2+} и оксид марганца (IV) MnO_2 переходят друг в друга:



При увеличении концентрации ионов водорода в растворе равновесие сдвигается в сторону образования иона Mn^{2+} , и если бы в результате реакции окисления вещества перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде и образовался бы оксид марганца (IV), то он восстановился бы сразу же до Mn^{2+} ввиду большой концентрации ионов водорода. При малых же концентрациях ионов H^+ равновесие сдвигается в сторону образования оксида марганца (IV) MnO_2 , что и наблюдается при ведении реакции в щелочной или нейтральной среде.

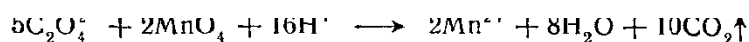
В перманганатометрии реакцию почти всегда проводят в кислой среде, так как в результате реакции образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} , при окислении же в щелочной или нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности. Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51$ в), чем в щелочной ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = +0,59$ в), и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

Установка титра рабочего раствора KMnO_4 . Для установки титра раствора KMnO_4 предложено много различных стандартных веществ, например $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , металлическое железо и т. п.

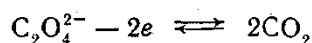
Наиболее удобными являются $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба эти вещества должны быть химически чистыми и строго соответствовать своим формулам.

Очистка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ легко достигается перекристаллизацией соли из воды и высушиванием при 240-250°C. Оксалат натрия негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Щавелевую кислоту очищать несколько труднее, чем $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; она также негигроскопична, но содержит кристаллизационную воду, и в отличие от $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ способна выветриваться.

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению:



Окисление $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов происходит по схеме:



Следовательно, грамм-эквиваленты $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно:

$$\mathfrak{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134,00}{2} = 67,00 \text{ г}$$

$$\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г}$$

Приготовление раствора стандартного вещества. На аналитических весах берут точную навеску около 0,335 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 0,315 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносят ее без потерь в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают нормальность раствора.

Титрование. Помещают в колбу для титрования 15-20 мл 2н. раствора серной кислоты и нагревают до 80-85 °С.

Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 мл) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается).

Раствор KMnO_4 помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор KMnO_4 приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+} , являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий в течение 30 сек бледно-розовый цвет.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся отсчетов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) берут среднее.

Расчет. По израсходованным на титрование объемам растворов KMnO_4 и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

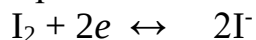
Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,05 н. раствор перманганата калия KMnO_4 . Однако применение его связано с некоторыми практическими затруднениями. Очень трудно получить перманганат калия в чистом виде. Обычно он загрязнен следами оксида марганца (IV). Кроме того, дистиллированная вода обычно содержит следы веществ, которые восстанавливают перманганат калия с образованием оксида марганца (IV). Раствор, приготовленный отвешиванием определенного количества химически чистой соли, растворением ее и разбавлением в мерной колбе, нельзя считать титрованными. Титр его можно установить не ранее чем через 7-12 дней после приготовления раствора. Чтобы раствор был достаточно устойчив и титр его не изменялся, надо удалить из него оксид марганца (IV) MnO_2 , для чего необходимо пропустить раствор перед его употреблением через фильтр, не восстанавливающий перманганат калия KMnO_4 . Присутствие оксида марганца (IV) каталитически ускоряет саморазложение перманганата калия при стоянии раствора. Кислые растворы перманганата калия нельзя сохранять, так как они разлагаются быстрее нейтральных растворов.

Надо иметь в виду, что перманганат калия окисляет резину, корковые пробки, фильтровальную бумагу, поэтому нельзя фильтровать раствор перманганата калия через бумажный фильтр, а использовать для этих целей стеклянные фильтры или сливать раствор сифоном.

Общая характеристика метода иодометрии

Иодометрией называется метод титрометрического анализа, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода.

В качестве окислителя выступает элементарный иод, который способен вступать в реакцию с некоторыми восстановителями:



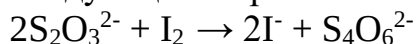
Стандартный потенциал пары $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^-$ сравнительно невелик, он равен +0,54 в. Из этого следует, что в отличие от KMnO_4 свободный иод является относительно слабым окислителем. Наоборот, иодид-ионы - значительно более сильный восстановитель, чем ионы Mn^{2+} .

Положение пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ примерно в середине таблицы окислительных потенциалов показывает, что: а) существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным иодом (таковы все восстановители, имеющие $E^\circ < +0,54$ в); б) имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться I^- -ионами (таковы все окислители, имеющие $E^\circ > +0,54$ в).

Отсюда возникает возможность двоякого использования окислительно-восстановительных свойств пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ в титриметрическом анализе: для определения восстановителей - окислением их раствором иода и для определения окислителей - восстановлением иодид-ионами.

Измеряя количество поглощенного или выделенного иода, можно вычислить количество окислителей или восстановителей. Однако следует иметь в виду, что подобные определения возможны лишь в том случае, если эти обратимые реакции сделать практически необратимыми, т. е. чтобы они протекали до конца в нужную сторону.

Определение восстановителей. В качестве примера можно рассмотреть окисление тиосульфата натрия свободным иодом. Схему процесса можно представить следующим образом:



При титровании раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором иода присущая иоду темно-бурая окраска моментально исчезает. Когда же весь $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет окислен, одна лишняя капля раствора иода окрасит титруемую жидкость в бледно-желтый цвет. Здесь, следовательно, как и в перманганатометрии, можно титровать без индикатора.

Однако окраска иода, получающаяся в конце титрования, слаба, и это затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Поэтому гораздо удобнее применять в качестве индикатора чувствительный реактив на иод – раствор крахмала, образующий с иодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной лишней капли иода. Можно также титровать раствор

иода тиосульфатом до обесцвечивания синего раствора от одной капли последнего. В этом случае *раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования*, когда иода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-желтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда иода в растворе еще много, то образующееся в большом количестве соединение иода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор легко перетитровать.

Зная нормальность раствора иода и затраченные на титрование объемы растворов его и тиосульфата, можно найти нормальность и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наоборот, по известной нормальности или титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно подсчитать нормальность и титр раствора иода.

Аналогично определяют ряд других восстановителей, способных восстанавливать I_2 до I^- -иона.

Определение окислителей. Поскольку при определении восстановителей титруют раствором иода, естественно ожидать, что при определении окислителей, основанном на восстановлении их ионами I^- , придется титровать раствором KI . Однако в действительности такое титрование провести нельзя ввиду невозможности фиксировать точку эквивалентности. Так как при титровании раствором KI какого-нибудь окислителя конец реакции характеризовался бы прекращением образования свободного иода. Но этот момент, очевидно, заметить нельзя. Действительно, выше указывалось, что, пользуясь крахмалом в качестве индикатора, легко заметить момент появления в растворе I_2 (посинение) или момент его исчезновения из раствора (обесцвечивание синего раствора), но не момент прекращения образования I_2 .

Поэтому в рассматриваемом случае применяют **косвенный метод** – метод замещения.

Схема иодометрического определения окислителей такова:

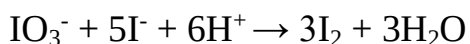
а) кислота + KI (избыток в колбе) + определяемый окислитель, отмеренный пипеткой (или навеска) $\rightarrow$ выделение I_2 (при стоянии);

б) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (титрование I_2 тиосульфатом).

Понятно, что когда H^+ -ионы в реакции на стадии (а) не участвуют, то подкисление раствора, излишне. Избыток же KI необходим для растворения I_2 и предупреждения его улетучивания.

По этой схеме можно иодометрически определять многие окислители, способные окислять I^- до I_2 . Таковы, например, Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , KClO_3 , белильная известь CaOCl_2 , нитриты, перекись водорода, соли железа (III), соли меди (II) и др.

Определение кислот. Иодометрический метод применяют также для определения кислот:



Как видно из уравнения, при реакции расходуются H^+ -ионы и выделяется эквивалентное количество иода. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом и по затраченному объему и нормальности

раствора его вычисляют нормальность и титр соответствующего раствора кислоты.

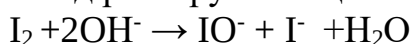
Таким образом иодометрическое титрование имеет весьма широкое применение. Важным преимуществом его является **большая точность**, связанная с высокой чувствительностью применяемого индикатора - раствора крахмала. Наименьшая концентрация свободного иода, которую можно обнаружить с помощью иод-крахмальной реакции, составляет при комнатной температуре от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ н. при условии, если в растворе присутствует хотя бы немного (0,001 н. или больше) I^- -ионов. При отсутствии их реакция менее чувствительна.

Условия проведения иодометрических определений

1. Потенциал пары $I_2/2I^-$ невелик, потому многие иодометрические реакции обратимы и только при создании надлежащих условий они протекают практически до конца.

2. Иод - вещество летучее, поэтому *титрование ведут на холоду*. Это необходимо также и потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

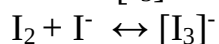
3. Иодометрическое титрование *нельзя проводить в щелочной среде*, так как иод реагирует со щелочами:



Присутствие же гипоиода IO^- недопустимо, так как, являясь более сильным окислителем, чем I_2 , он окисляет тиосульфат частично до сульфата. Чем больше концентрация OH^- в растворе, тем большее количество тиосульфата превращается в сульфат. Из-за этой побочной реакции точное вычисление результатов анализа становится невозможным. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы pH раствора не превышал 9.

В тех случаях, когда при реакции образуются H^+ -ионы, для практически полного протекания ее в нужном направлении приходится эти ионы связывать, что достигается прибавлением $NaHCO_3$. При этом раствор приобретает слабощелочную реакцию ($pH > 7$), не мешающую титрованию.

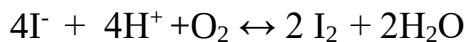
4. Растворимость иода в воде мала, поэтому при иодометрических определениях окислителей необходимо применять значительный избыток KI. Это способствует растворению выделенного при реакции иода, который с KI образует нестойкий комплексный ион $[I_3]^-$:



Образование этого соединения не мешает титрованию иода тиосульфатом, так как раствор его, вследствие обратимости написанной выше реакции, содержит достаточное количество иода. Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между I^- и определяемым окислителем и более полному течению ее в нужном направлении.

5. Скорость реакции между определяемым окислителем и I^- -ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося иода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

6. Реакционную смесь сохраняют в темноте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления I^- -ионов до I_2 кислородом воздуха:

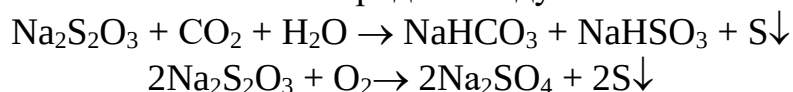


Приготовление и установка титра рабочих растворов для иодометрии

Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия. Учитывая высокую чувствительность крахмала к свободному иоду, в иодометрии употребляют рабочие растворы меньшей концентрации, чем в других методах титриметрического анализа. Обычно применяют 0,05-0,01 н. раствора.

Грамм-эквивалент тиосульфата натрия определяют по его реакции с иодом. Из этой реакции следует, что два иона $S_2O_3^{2-}$ тиосульфата взаимодействуют с молекулой иода, отдают при этом два электрона, превращаясь в тетраионат-ион. Следовательно, $\mathcal{E}_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,19$ г. Для приготовления 1 л приблизительно 0,01 н. раствора необходимо взять около 2,5 г соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Приготовить титрованный раствор тиосульфата натрия путем взятия точной навески не представляется возможным, так как эта соль на воздухе очень легко выветривается. В водных растворах тиосульфат может разлагаться угольной кислотой и кислородом воздуха:

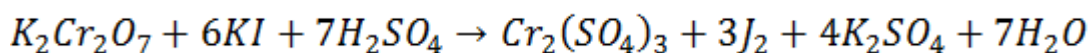
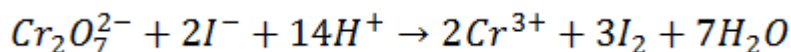
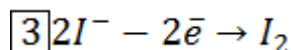
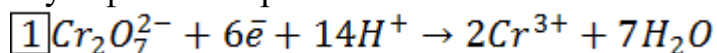


Наибольшему разложению тиосульфат натрия подвергается под влиянием микроорганизмов (тиобактерии) и света. Поэтому раствор тиосульфата вначале готовят приблизительно требуемой концентрации, дают ему постоять около 10 дней и только после этого устанавливают его титр по какому-либо исходному веществу. Перед титрованием раствор тиосульфата натрия готовят следующим образом: дистиллированную воду, предназначенную для растворения тиосульфата натрия, предварительно кипятят для удаления оксида углерода (IV) и уничтожения бактерий. Затем воду охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым гидроксидом калия KOH. На технических весах берут грубую навеску тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и растворяют ее в прокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. К раствору добавляют 0,2 г карбоната натрия Na_2CO_3 на каждый литр раствора. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде.

Титр раствора тиосульфата натрия устанавливается обычно при помощи приготовленного стандартного раствора дихромата калия.

Установка титра раствора тиосульфата натрия по дихромату калия. Дихромат калия - хорошее вещество для установки титра раствора тиосульфата натрия. Его легко можно получить в химически чистом виде путем перекристаллизации. Он не содержит кристаллизационной воды. Растворы дихромата калия очень устойчивы. Дихромат калия - сильный

окислитель. Непосредственное титрование окислителей тиосульфатом натрия (и наоборот) не производится в связи с возникновением побочных реакций и трудностью определения эквивалентной точки. При установке титра тиосульфата натрия по дихромату калия применяют метод замещения. Для этого используют вспомогательный раствор иодида калия. Установка титра тиосульфата натрия по дихромату калия сводится к тому, что дихромат калия как окислитель выделяет из иодида калия свободный иод в количестве, эквивалентном взятой навеске дихромата калия. Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



$$Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294,21}{6} = 49,04 \text{ (г)}$$

Если приготовить раствор тиосульфата натрия приблизительно 0,05 н., то и раствор дихромата калия приблизительно нужен той же концентрации.

$$\text{Теоретическая навеска } K_2Cr_2O_7 = \frac{49 \cdot 0,05}{4} = 0,6 \text{ (г)}$$

Берут фактическую навеску дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ на аналитических весах, количественно переносят ее в мерную колбу на 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, после чего доливают воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор. На основании фактической навески рассчитывают нормальность раствора дихромата калия.

Титрование ведут следующим образом. В коническую колбу приливают 20 мл раствора иодида калия, содержащего соли приблизительно в 1,5-2 раза больше по сравнению со взятой фактической навеской дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Затем приливают сюда 15-20 мл 20-процентного раствора серной кислоты и точно отмеренный пипеткой объем (20 или 25 мл) стандартного раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Дают раствору постоять в темноте около 5 мин для завершения реакции, после чего прибавляют 100-150 мл воды и титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия, титр которого требуется установить. Вначале титрование ведут без индикатора и только после того, как раствор делается светло-желтым, прибавляют 2-3 мл крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора и появления зеленой вследствие образования ионов Cr^{3+} .

Приготовление и установка титра раствора иода. Для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н. раствора иода необходимо взять 12,7 г химически чистого иода. В колбу на 1000 мл помещают около 20-25 г чистого иодида калия и растворяют его в 50-60 л воды. Затем прибавляют рассчитанное количество иода - 12,7 г и после его растворения доливают водой до метки. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата

натрия. После того как раствор приобретет светло-желтую окраску, добавляют 2-3 мл крахмала. Титрование заканчивают после того, как синяя окраска раствора полностью исчезнет. Следует иметь в виду, что титр раствора иода со временем может измениться вследствие действия света и улетучивания иода. Поэтому титр рабочего раствора иода обычно время от времени проверяют.

Приготовление раствора иода по точной навеске химически чистого иода требует проведения предварительной подготовки. Иод обычно содержит примеси хлора, различных соединений иода с другими галогенами, а также гигроскопическую воду. Для очистки его пользуются тем, что давление паров твердого иода, равное атмосферному давлению, достигается при температуре более низкой, чем температура плавления иода. Поэтому, если нагревать твердый иод, он, не плавясь, обращается в пар, который конденсируется, образуя кристаллы на более холодных частях сосуда. Этот процесс испарения твердого тела, происходящего без образования жидкой фазы, называется *возгонкой* или *сублимацией*.

Для того чтобы путем сублимации очистить иод от примесей, нужно предварительно превратить их в нелетучие вещества. Для этого иод растирают в яшмовой или агатовой ступке с KI и CaO. Окись кальция поглощает воду, образуя Ca(OH)₂, тогда как KI образует с примесями галогенидов свободный иод и нелетучие соли. Смесь иода с KI и CaO помещают в совершенно сухой стакан, накрывают его круглодонной колбой, наполненной холодной водой и осторожно нагревают на плитке. Время от времени оседающие на холодной поверхности колбы кристаллы иода переносят стеклянной палочкой на предварительно тарированное часовое стекло и взвешивают на технических весах. Процесс сублимации продолжают до тех пор, пока не будет получено столько иода, сколько необходимо для приготовления раствора его.

Раствор крахмала. Для приготовления раствора крахмала взвешивают 0,5 г так называемого «растворимого крахмала» и тщательно растирают его с несколькими миллилитрами холодной воды. Полученную пасту вливают в 100 мл кипящей воды, кипятят еще около 2 мин (пока раствор не станет прозрачным) и фильтруют горячим. Вместо фильтрования можно дать крахмалу осесть на дно сосуда и при титровании пользоваться только верхним слоем совершенно отстоявшейся жидкости.

Нужно иметь в виду, что растворы крахмала являются хорошим питательным субстратом для микроорганизмов и потому скоро портятся. Более устойчивый раствор крахмала можно получить, прибавляя к нему (в момент приготовления) несколько миллиграммов HgI₂.

С каплей 0,02 н. раствора иода, прибавленной к 50 мл воды, 2-3 мл раствора крахмала должны давать синюю окраску. Если она получается не синей, а фиолетовой или буровой, это указывает на непригодность крахмала в качестве индикатора.

Лекция 6 Физико-химические методы анализа. Классификация основных физико-химических методов анализа

1. Общая характеристика физико-химических и физических методов анализа.
2. Роль физико-химических методов анализа в аналитической химии.
3. Классификация физико-химических методов анализа.

Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д. И. Менделеева, Я. Г. Ван-Гоффа, Н. С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химических равновесных систем. Результаты подобных исследований выражаются в диаграммах «состав-свойство». Исследование этих диаграмм дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияния отдельных компонентов на свойства всей системы. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных свойств сложных систем для определения их состава.

В большинстве случаев зависимость свойства от состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т. е. свойство оказывается многозначной функцией состава, что затрудняет использование его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав-свойство», на которых состав однозначно определяет свойство. В практику аналитической химии широко вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или другое свойство используется как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа, в первую очередь, связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум составляет 10^{-9} – 10^{-10} моль/л. В связи с тем, что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следов веществ, это преимущество физико-химических методов становится особенно актуальным. Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях. Для анализов малых навесок и определения следовых количеств примесей эти методы оказываются незаменимыми.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализов полупроводниковых материалов, материалов атомной промышленности, определения следовых количеств средств защиты растений, определения загрязненности воздуха, воды и в ряде других областей.

Классификация физико-химических методов анализа

В зависимости от используемых свойств различают следующие группы физико-химических методов анализа: **А.** Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем: Фотометрические методы Рефрактометрический метод Поляриметрический метод Люминесцентный метод Спектральный метод

Б. Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем: электроанализ кондуктометрический метод, потенциометрический метод полярографические методы

В. Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем: масс-спектрометрический метод, термометрические методы, радиохимический анализ, метод электронного парамагнитного резонанса, метод ядерного магнитного резонанса, анализ по теплопроводности

Из физико-химических методов разделения веществ следует отметить экстракцию, ионный обмен, хроматографию, диализ, электрофорез и другие.

Принцип устройства систем анализаторов

Применение физико-химических методов анализа дает возможность проводить автоматический контроль процессов и их автоматическое регулирование. В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы. Любой автоматический анализатор состоит из следующих основных частей (рисунок 6.1):

Блок контролирования – сосуд, в котором протекают регулируемые процессы и происходит изменение регулируемых параметров.

Измерительный блок – прибор, определяющий значения регулируемого параметра.

Регистрирующий блок – прибор, регистрирующий значения регулируемого параметра. Регистрирующий блок может быть указывающим или автоматически записывающим.

Схемы для автоматического регулирования процессов вместо регистрирующего блока включают следующие приборы (рисунок 6.1 б):

Регулирующий блок - прибор, обеспечивающий сравнение измеренного значения параметра с определенным, ранее заданным значением параметра, нормальным для данного технологического процесса. В зависимости от технологического процесса заданное значение параметра может быть постоянным или переменным по ходу технологического процесса.

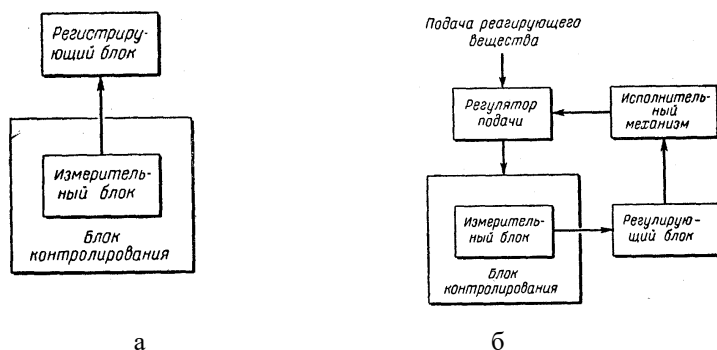


Рисунок 6.1 – Схема автоматического контроля: а – с помощью автоматического анализатора; б – с помощью автоматического регулятора.

Исполнительный механизм управляется регулирующим блоком в зависимости от значений регулируемого параметра. Исполнительный механизм воздействует на регулятор подачи реагирующего вещества. В некоторых схемах регулятор подачи отсутствует и его роль выполняет исполнительный механизм.

Действие измерительных блоков основано на изменениях некоторых физико-химических величин – электропроводности, окраски веществ, мутности, электродвижущей силы и др. В качестве регулирующих и регистрирующих блоков применяют приборы для измерения фототоков, гальванометры, приборы для измерения показателей преломления и др.

Лекция 7 Электрохимические методы анализа

1. Потенциометрия.
2. Вольтамперометрия. Полярография как одна из разновидностей вольтамперометрии.
3. Кондуктометрический анализ. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.

Широкое использование электрохимических методов анализа обусловлено рядом их преимуществ: чувствительностью, воспроизводимостью, возможностью автоматизации измерений и доступностью измерительных приборов. Теоретические основы электрохимических методов наиболее близки к теоретическим основам химических процессов, что позволяет применять их как для качественного и количественного химических анализов, так и для исследования химических равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

Особое значение имеют электрохимические методы в анализе малых образцов, где размеры проб предельно ограничены. Правильность и воспроизводимость измерений в данных методах обычно зависят не от абсолютного количества определяемого компонента, а от его концентрации.

Поэтому проведение измерений при малых объемах раствора позволяет снизить пределы определения до 10^{-9} г.

Наиболее простой вариант электрохимического определения состоит в выделении исследуемого элемента в виде простого вещества путем электролиза (электрогравиметрия). Достаточно высокая избирательность процесса электролиза обеспечивает эффективное разделение и концентрирование элементов. Широкое практическое применение нашли потенциометрические методы (измерение напряжения между электродами), полярография (измерение силы тока в процессе электролиза), кондуктометрия (измерение электропроводности), кулонометрия (измерение количества электричества).

Сущность потенциометрического метода. Типы электродов

Метод основан на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом и термодинамической активностью компонентов.

При потенциометрических измерениях используются гальванический элемент, включающий два электрода, и схему для измерения ЭДС. Один электрод служит в качестве индикаторного (его потенциал зависит от концентрации определяемого компонента), второй - электрода сравнения (потенциал в процессе измерения должен оставаться постоянным). ЭДС цепи определяется разностью потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения. По величине ЭДС находится активность одного из компонентов анализируемого раствора или отношение активностей компонентов согласно уравнению Нернста.

В разбавленных растворах, где коэффициенты активности могут быть приравнены к единице, концентрации принимаются равными активностям. Поскольку это условие часто не соблюдается, использование метода прямого отсчета ограничено, поэтому пользуются либо методом градуировочного графика, либо методом потенциометрического титрования. Исключение составляет определение рН, так как с достаточной надежностью стеклянный электрод дает теоретическую зависимость между потенциалом и активностью H^+ (градуирование обычно осуществляется с помощью буферных растворов). Градуировочный график обычно строится в координатах ЭДС – отрицательный логарифм концентрации определяемого иона.

Для любой окислительно-восстановительной системы может быть подобран электрод, потенциал которого является функцией концентрации того или иного компонента (индикаторный электрод). В паре с электродом сравнения он создает электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, которая может быть измерена с достаточной точностью.

Если потенциал электрода зависит от окислительно-восстановительных потенциалов систем, все компоненты которых содержатся в растворе, в качестве электродов используются инертные металлы (платина, золото и др.). Они служат переносчиками электронов от одного компонента системы к другому, но сами участия в реакции не принимают. Потенциал таких электродов зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в соответствии с *уравнением Нернста 7.1*:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (7.1)$$

Во многих случаях одним из компонентов системы, определяющей потенциал, является материал электрода. Так, некоторые металлы при погружении в растворы их солей обмениваются ионами с раствором, образуя окислительно-восстановительную систему (7.2):



Активность свободного металла может быть принята равной единице, поэтому для такой системы уравнение Нернста имеет вид (7.3):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (7.3)$$

В данном случае потенциал электрода представляет собой линейную функцию логарифма активности (концентрации) только катиона в растворе. Примерами таких электродов могут служить серебряный, ртутный, а также водородный электрод, т. е. инертный металл (например, платина с губчатой поверхностью), насыщенный водородом. Водород, растворенный в металле, образует с катионами H^+ окислительно-восстановительную систему (7.4):

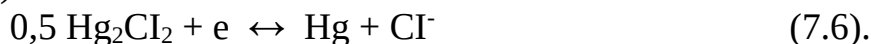


Поскольку стандартный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю, уравнение Нернста в этом случае будет иметь вид $E = 0,059 \lg a_{H^+}$, откуда $E = -0,059 \text{pH}$ (или $-0,059 \text{pH}$). Для этих электродов влияние концентрации анионов на потенциал незначительно и им, как правило, пренебрегают.

Существуют электроды, потенциал которых определяется активностью (концентрацией) анионов и практически не зависит от катионов. Такой электрод может представлять собой металл, на поверхность которого наносится слой малорастворимой соли того же металла. Потенциал электрода в данном случае определяется отношением (7.5):

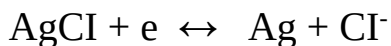
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^-} \quad (7.5)$$

Наиболее широкое практическое применение нашли каломельный и хлорсеребряный электроды. *Каломельный электрод* состоит из металлической ртути, покрытой слоем каломели (Hg_2Cl_2), который находится в контакте с раствором хлорида калия. Потенциал этого электрода является функцией концентрации KCl . Если такой электрод содержит 1 М раствор KCl (нормальный каломельный электрод), его потенциал относительно стандартного водородного электрода при $25^\circ C$ равен 0,2802 В. Применяются также каломельные электроды с насыщенным раствором KCl . В электроде протекает реакция (7.6)



Раствор заданной концентрации хлорида калия поддерживает постоянным потенциал электрода и обеспечивает контакт с исследуемым раствором (через пористую перегородку).

Хлорсеребряный электрод включает серебряную проволоку (или серебро, осажденное на платиновой проволоке), слой хлорида серебра, нанесенный поверх металла, и хлорид калия в виде 1 М раствора, находящегося в контакте с AgCl и внешним раствором. В соответствии с окислительно-восстановительной реакцией потенциал электрода является функцией концентрации аниона Cl⁻:



В лабораторной практике используются так называемые *мембранные электроды*, которые изготавливаются из тонких полупроницаемых мембран, способных обменивать содержащиеся в ней ионы на ионы раствора. При обмене ионов на границе мембрана - раствор возникает потенциал, который зависит от концентрации ионов в растворе. Такие мембраны служат основными элементами ионоселективных электродов, потенциал которых зависит только от концентрации исследуемого иона. Примером может служить стеклянный электрод, позволяющий измерять активность ионов H⁺ в интервале pH раствора от 1 до 10. Различные ионообменные материалы (иониты) органической и неорганической природы, селективно обменивающие тот или иной ион, используются в практике потенциометрического анализа как катионов, так и анионов. Разрабатываются также электроды, проявляющие селективность к незаряженным молекулам.

Потенциометрическое титрование

При потенциометрическом титровании точка стехиометричности устанавливается по изменению потенциала индикаторного электрода, обусловленному изменением концентрации одного из реагирующих компонентов. Индикаторный электрод при этом выбирается в соответствии с типом основной реакции.

В случае окислительно-восстановительного титрования, как правило, применяются индифферентные металлические электроды (из платины или золота). Если используются протолитические реакции, индикатором служит стеклянный электрод, потенциал которого зависит от pH среды. Серебряный электрод можно применять при определении ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ и др., количественно реагирующих с ионами Ag⁺.

Электродами сравнения в этих методах обычно служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

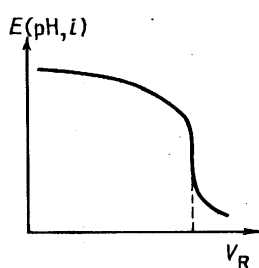


Рисунок 7.1 – Кривая потенциометрического титрования

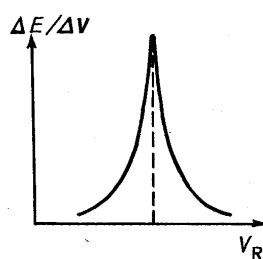


Рисунок 7.2 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Точку стехиометричности можно определять графическим способом или по значению потенциала, соответствующего этой точке, если кривая потенциометрического титрования хорошо изучена для данного конкретного анализа. Кривые титрования строятся в координатах потенциал – объем раствора реагента. Перегиб на кривой (рисунок 7.1) отвечает точке стехиометричности. Удобно также пользоваться дифференциальными кривыми титрования (рисунок 7.2), представляющими зависимость dE/dV от объема раствора реагента.

В процессе потенциометрических измерений ток между электродами не протекает (процессы на электродах находятся в состоянии равновесия) и изменение концентраций определяемых компонентов за счет электродных процессов практически не имеет места.

Наличие высокочувствительных индикаторных электродов и совершенных приборов для измерения ЭДС позволяет фиксировать точку стехиометричности потенциометрическим методом нередко с более высокой точностью, чем при титровании с химическими индикаторами. Микроэлектроды и специальные установки для потенциометрического микротитрования позволяют проводить определения при малых объемах исследуемого раствора (до $0,001 \text{ см}^3$). Прямые потенциометрические измерения при использовании микроэлектродов возможны даже в жидкостях внутри клеток живых тканей.

Кулонометрия

В соответствии с законом Фарадея по количеству электричества, израсходованного на электролитическое выделение элемента из раствора, можно определить количество выделенного элемента. При этом используется отношение (7.7):

$$q/nF = m/M, \quad (7.7)$$

где q – количество электричества, $\text{А} \cdot \text{с}$; m – масса выделившегося вещества, г; n – число электронов, участвующих в реакции выделения вещества; F – постоянная Фарадея, равная $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$.

Количество электричества вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах). Основным условием при этом является количественное протекание реакции с выходом по току, равным 100%. При анализе необходимо создавать условия, которые бы исключали побочные реакции. Различают первичные и вторичные побочные реакции. Под первичными понимают те реакции, которые протекают непосредственно в процессе пропускания тока на поверхности электрода, под вторичными — реакции выделяющихся на электроде веществ с растворителем или веществами, присутствующими в анализируемом растворе. К числу первичных реакций относятся разложение растворителя (например, выделение водорода и кислорода при разложении воды), анодное окисление материала электрода и восстановление или окисление примесей, содержащихся в растворе. Примерами вторичных реакций могут служить реакции окисления металлов, образующихся в свободном виде или в виде ионов на поверхности электрода.

Различают два основных вида кулонометрии: прямую и кулонометрическое титрование.

В методах *прямой кулонометрии* основной процесс окисления или восстановления протекает на рабочем электроде, потенциал которого задается постоянным по отношению к электроду сравнения. Потенциал выбирается на основе вольтамперной (полярографической) кривой. Если исследуемый компонент восстанавливается на катоде, выбирается потенциал на 0,05-0,2В отрицательнее, чем потенциал полуволны. Для анодного окисления потенциал должен быть на 0,05-0,2В положительнее потенциала полуволны. При этом возможно селективное определение нескольких компонентов, если их потенциалы полуволн различаются на 0,2В и более.

В процессе электролитического выделения вещества на электроде имеет место уменьшение силы тока согласно экспоненциальному закону (7.8):

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t) \quad (7.8),$$

где I_t , I_0 – сила тока в момент отсчета и в начале электродной реакции соответственно; K – константа, зависящая от скорости диффузии, площади поверхности электрода и объема раствора. Электролиз можно проводить до окончания процесса окисления или восстановления, т. е. до того момента, когда сила тока будет составлять не более 0,1% от I_0 . При этом измеряется количество электричества с помощью кулонометра. Однако время анализа может быть сокращено, если провести измерение силы тока дважды (или большее число раз) в заданные моменты времени. По этим данным строится график зависимости логарифма силы тока от времени. По пересечению полученной прямой с осью ординат находится значение I_0 , а по наклону этой прямой – величина K . Для вычисления количества электричества используется формула 7.9:

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K} \quad (7.9)$$

Метод нашел применение при определении ионов металлов (Co, Ni, Pb, Cu, Bi, Cr(VI), Fe(III) и др.), органических веществ (нитро- и галогенпроизводные), анионов (Cl^- , Br^- , I^- , CNS^-) и др.

Кулонометрическое титрование основано на электрохимическом генерировании реагента, который затем реагирует с определяемым веществом. В данном случае количество реагента находится не по измеренному объему раствора, а по количеству электричества, израсходованного на его генерацию. Точка стехиометричности при этом может устанавливаться потенциометрическим, амперометрическим, фотометрическим и другими методами.

Основы полярографического метода анализа. Электрохимические установки для полярографии

Метод полярографии основан на интерпретации кривых сила тока - напряжение, получаемых при восстановлении ионов металлов или окислении анионов (нейтральных органических молекул) на ртутном катоде или аноде соответственно.

Установка для полярографических определений (рисунок 3) включает электролитическую установку, источник напряжения и приспособление для регистрации тока.

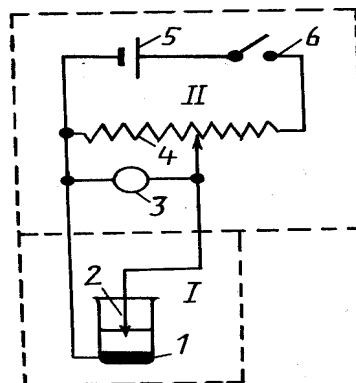


Рисунок 7.3 - Схема полярографической установки: I - гальванический элемент; II - приспособление для поляризации электрода и регистрации тока; 1 - анод; 2 - катод; 3 - вольтметр; 4 - потенциометр; 5 - аккумулятор; 6 - выключатель.

Электролитическая установка (рисунок 7.4) включает электролизер, ртутный капиллярный электрод и электрод сравнения. Рабочий (капельный) электрод представляет собой капилляр, имеющий внутренний диаметр около 0,01 мм, который соединен со стеклянной грушей поливинилхлоридной или резиновой трубкой. Груша и трубка заполняются ртутью. Если груша поднята на 30-50 см выше нижнего конца капилляра, ртуть вытекает через капилляр небольшими каплями. Время вытекания одной капли определяется диаметром капилляра и уровнем поднятой груши. Оптимальной считается скорость вытекания одной капли, равная 2-3 с. Контакт электрода с внешней цепью осуществляется с помощью платиновой или стальной проволоки. Электрод сравнения представляет собой слой ртути, находящийся на дне электролизера и соединенный проволокой с внешней цепью. В качестве рабочих электродов кроме капельных ртутных применяются также вращающиеся платиновые или угольные электроды.

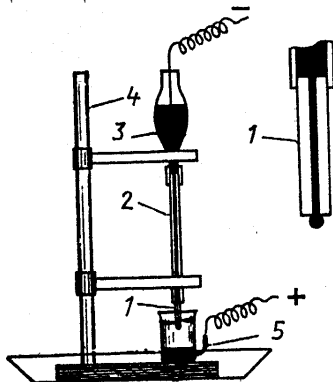


Рисунок 7.4 - Электролитическая установка: 1 - капилляр; 2 - полихлорвиниловый шланг; 3 - груша с ртутью; 4 - штатив; 5 - электролизер

Электрохимические установки, используемые в полярографии, содержат два электрода, соединенные с источником тока. Поверхность одного

электрода во много раз меньше поверхности другого. Исследуемое вещество восстанавливается или окисляется на электроде, имеющем малую поверхность. При разности потенциалов от 0 до 3 В на электроде с большой площадью поверхности плотность тока оказывается недостаточной для окисления или восстановления веществ. Изменение прикладываемой разности потенциалов вызывает изменение потенциала практически только на электроде с малой площадью поверхности.

Разность потенциалов (7.10) между электродами равна величине напряжения, приложенного от внешнего источника, т. е.

$$E_a - E_k = U \quad (7.10),$$

где E_a и E_k – потенциалы анода и катода соответственно; U – напряжение.

Если потенциал электрода с большой площадью поверхности (электрод сравнения), например, анода, остается постоянным при изменении разности потенциалов, его можно принять равным нулю. Тогда справедливо равенство $E_k = -U$. Если это равенство соблюдается, изменение силы тока в цепи, вызываемое изменением напряжения, приложенного от внешнего источника, характеризует скорость процессов, которые протекают на микрокатоде.

Общая характеристика полярографической волны

Кривая, выражающая зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов, называется *полярографической волной*.

В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие на микрокатоде в растворе, содержащем KNO_3 (порядка 0,1 моль/дм³) и $Cd(NO_3)_2$ (примерно 10^{-4} моль/дм³). Как показано на рисунке 7.5, кривая имеет три характерных участка: AB , BC и CD . Незначительное возрастание силы тока с увеличением потенциала катода на участке AB (остаточный ток) связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности катода.

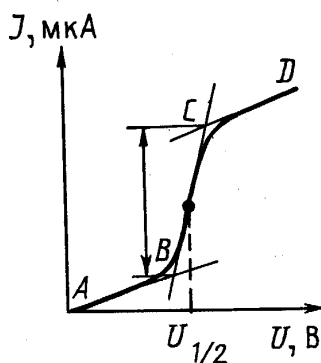


Рисунок 7.5 - Полярографическая волна

Двойной слой подобен конденсатору, емкость которого возрастает с увеличением разности потенциалов. Уплотнение двойного слоя сопровождается перемещением зарядов и протеканием тока небольшой силы во внешней цепи. Этот ток называют током заряжения. Кроме того, если в растворе имеется легко восстанавливаемая примесь, незначительное увеличение тока возможно за счет ее восстановления на катоде.

При достижении потенциала, необходимого для восстановления ионов кадмия, наблюдается резкое увеличение силы тока (участок *BC*). Восстановление Gd^{2+} происходит в несколько стадий: 1) диффузия ионов к поверхности электрода; 2) передача электронов от электрода к иону (собственно процесс восстановления); 3) удаление продуктов восстановления от поверхности электрода (растворение металлического кадмия в ртути). Кроме того, нередко восстановлению предшествуют выделение иона из комплексного соединения, адсорбция иона на электроде и т. д.

Скорость восстановления определяется наиболее медленной стадией. В простейшем случае лимитирующим процессом является диффузия восстанавливаемого иона к электроду. Количество ионов Cd^{2+} , находящихся на поверхности катода до начала восстановления, соответствует концентрации этих ионов в растворе. С увеличением потенциала скорость восстановления Cd^{2+} возрастает. При этом уменьшается концентрация ионов в приэлектродном слое. Создается градиент концентрации, обуславливающий диффузию Cd^{2+} из раствора к поверхности катода. Поскольку скорость диффузии ограничена, при некотором значении потенциала наступает момент, когда все ионы, попадающие на поверхность катода, восстанавливаются немедленно и концентрация их в прикатодном слое практически равна нулю. В этих условиях дальнейшее увеличение силы тока, несмотря на возрастание потенциала (участок кривой *CD*), не происходит. Такое состояние электрода, когда все ионы, диффундирующие к его поверхности, сразу же восстанавливаются, называется концентрационной поляризацией электрода. Протекающий при этом ток в цепи называют предельным диффузионным током. Сила предельного диффузионного тока I_d прямо пропорциональна концентрации восстанавливаемого иона: $I_d = kc$. Это упрощенная форма уравнения Ильковича для предельного диффузионного тока.

Кривая *AD* представляет собой типичную полярографическую волну. Она содержит информацию, необходимую как для качественного, так и для количественного анализа.

Каждый ион (молекула) восстанавливается или окисляется при определенном потенциале. Значение потенциала, при котором восстанавливается (окисляется) тот или иной компонент, зависит от его свойств и свойств среды. Точная величина потенциала для интересующего компонента устанавливается по точке, отвечающей половине предельного диффузионного тока (потенциал полуволны, $U_{1/2}$). Значения $U_{1/2}$ для данного компонента могут заметно изменяться с изменением среды (присутствие реагентов комплексообразователей, рН среды и др.). Таким образом, потенциал полуволны является качественной характеристикой восстанавливаемого или окисляемого компонента.

Если в растворе содержится несколько ионов (молекул), которые могут восстанавливаться или окисляться в заданных условиях, и потенциалы полуволн имеют различные значения, на кривой сила тока – напряжение наблюдается ряд волн (рисунок 7.6).

В качественном анализе по стандартным растворам устанавливаются значения потенциалов полуволн для определяемых ионов (молекул), затем снимается полярограмма исследуемого раствора и по величинам $U_{1/2}$ устанавливается наличие того или иного компонента.

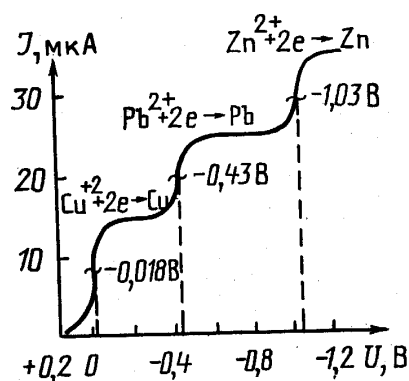


Рисунок 7.6 – Полярограмма восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе нитратов (1 М по KNO_3 , pH4)

Качественный и количественный полярографический анализ. Способы повышения чувствительности и разрешающей способности метода

В количественном полярографическом анализе используется связь между высотой волны и концентрацией восстанавливаемого или окисляемого компонента. Применяют метод градуировочного графика или метод добавок. Для построения градуировочного графика по оси абсцисс откладываются значения концентраций стандартных растворов, по оси ординат — высота волны h . По методу добавок дважды измеряется высота волны: для исследуемого раствора и того же раствора со стандартной добавкой.

Если по условиям эксперимента могут быть получены полярографические волны, по форме близкие к теоретическим, концентрацию можно установить методом прямого отсчета, используя уравнение Ильковича.

Полярографические измерения нередко применяются в титриметрическом анализе (амперометрическое титрование). При измерении высоты волны, например для исследуемого компонента в процессе титрования, можно проследить за ходом изменения его концентрации и, следовательно, зафиксировать точку стехиометричности. При этом нет необходимости находить значения h графическим методом. В ходе титрования следят за изменением силы диффузионного тока при потенциале, отвечающем восстановлению (окислению) определяемого компонента.

Количественные определения с помощью полярографических методов возможны при минимальном содержании вещества в пробе порядка 10^{-8} г. Погрешности измерений в большинстве случаев составляют 2-3%.

Полярографическими методами можно определять ионы почти всех элементов периодической системы. Если какой-либо ион, простой или сложный, не восстанавливается и не окисляется на электроде, то его взаимо-

действие может использоваться с электроактивным веществом. Например, ионы алюминия трудно определять непосредственно восстановлением Al^{3+} на катоде, поскольку потенциал его восстановления близок к потенциалу восстановления ионов H^+ , образующихся при автопротолизе воды. Однако имеются органические вещества, образующие с алюминием комплексные соединения, которые восстанавливаются при более низких значениях потенциала. Определив концентрацию комплекса, можно найти концентрацию алюминия. Подобные методики применяются для соединений фтора, кремния, бора и других элементов.

Полярографические методы нашли широкое применение в анализе металлов и сплавов. Исключительно важную роль эти методы играют при определении следовых примесей в ультрачистых металлах. С помощью методов полярографии могут исследоваться органические вещества, имеющие электроактивные группы, причем определяются они непосредственно. Разработаны также косвенные методы, когда исследуемое вещество предварительно подвергается химическим превращениям (реакции с ионами металлов, нитрование, окисление, гидролиз, диазотирование и т. д.). Нередко анализу предшествует разделение веществ, имеющих близкие значения потенциалов полуволн, хроматографическими или другими методами.

Полярография используется также и для анализа веществ биологического происхождения. Неорганические ионы в этих продуктах определяются после «мокрого» озоления с азотной или хлорной кислотой. Предложены методы определения ряда компонентов при их содержании в анализируемом образце порядка $10^{-7}\%$.

Значительные помехи при полярографических измерениях могут обуславливаться так называемым миграционным током, возникающим вследствие электростатического притяжения ионов к электродам. Установлено, что при отсутствии посторонних электролитов миграционный ток по величине равен диффузионному. Поэтому предельный ток оказывается вдвое больше диффузионного (при восстановлении катионов). Если же в растворе присутствуют посторонние ионы, не способные восстанавливаться, они экранируют электрод, что уменьшает миграционный ток. В исследуемом растворе всегда имеются примеси посторонних электролитов и степень их влияния на миграционный и, следовательно, суммарный ток установить невозможно. Это делает невозможными количественные определения. Для подавления миграционного тока добавляется посторонний электролит в концентрации, во много раз превышающей концентрацию определяемых ионов, т. е. создается электролитный фон. Если в качестве фона применяются вещества, образующие комплексы с исследуемыми ионами, изменяются величины потенциалов полуволн, что способствует повышению избирательности анализа.

При использовании ртутного капельного электрода помехи возникают вследствие образования так называемых полярографических максимумов. Максимумы появляются главным образом в результате тангенциальных

движений поверхности ртути в капле, что вызывает перемешивание раствора и ускорение подачи ионов к электроду. Движение ртути в капле может обуславливаться быстрым вытеканием ртути из капилляра или неравномерной поляризацией капли. Для устранения этого явления к раствору добавляется небольшое количество ПАВ, которое адсорбируется на поверхности ртути и препятствует ее движению,— желатин, агар-агар, метилцеллюлоза и др.

Наличие в растворе кислорода, поглощенного из воздуха, может также быть помехой в полярографическом анализе. Поэтому перед измерениями кислород удаляется из раствора путем добавления веществ-восстановителей (например, сульфита натрия) или пропускания через раствор инертного газа (азот, диоксид углерода и др.).

Лекция 8: Оптические методы анализа

1. Оптические методы анализа. Эмиссия и абсорбция электромагнитного излучения веществом и классификация оптических методов анализа.

2. Законы поглощения электромагнитного излучения и способы их выражения. Аналитическое применение закона Бугера-Ламберта-Бера. Величины, характеризующие излучение.

3. Атомно-эмиссионный анализ. Атомно-абсорбционный анализ.

Если световой поток интенсивности I_0 падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока I_k отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть его I_a поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии I_a поглощается молекулами самого растворителя. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мутей или взвесей, то часть световой энергии I_r отражается и от этих частиц и, наконец, часть энергии I_t проходит через кювету. На основании закона сохранения энергии можно написать уравнение

$$I_0 = I_k + I_a + I_a' + I_r + I_t \quad (8.1)$$

При анализе прозрачных растворов в уравнении (8.1) член I_r равен 0. При работе на протяжении всего исследования с одним растворителем член I_a можно считать постоянным. Кроме того, растворители всегда подбирают так, чтобы они сами в исследуемой области спектра обладали минимальным поглощением, которым можно пренебречь. При использовании одной и той же кюветы значение отраженного светового потока I_k очень мало и им можно пренебречь. Поэтому приведенное выше уравнение (8.1) можно упростить:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (8.2)$$

Непосредственными измерениями можно определить интенсивность падающего светового потока (I_0) и прошедшего через анализируемый

раствор (I_t). Значение I_a может быть найдено по разности между I_0 и I_t ; непосредственному же измерению эта величина не поддается.

На основании многочисленных экспериментов **П. Бугером**, а затем и **И. Ламбертом** был сформулирован закон, устанавливающий, что *слои вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока*. Если предположить, что при прохождении через слой данной толщины интенсивность светового потока уменьшается в два раза, можно построить графическую зависимость интенсивности светового потока от толщины слоя (рисунок 8.1)

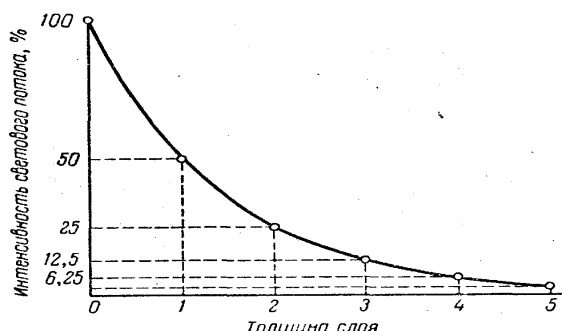


Рисунок 8.1 - Кривая зависимости интенсивности прошедшего светового потока от толщины поглощающего слоя

Математически эта зависимость выражается уравнением 8.3:

$$I_t = I_0 e^{-kb}, \quad (8.3)$$

где I_t — интенсивность светового потока после прохождения слоя; I_0 — интенсивность падающего светового потока; k — коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела; b — толщина слоя.

Из рассматриваемого закона вытекает:

- отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока;
- если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.
- Чтобы уяснить себе числовое значение коэффициента k , предположим, что интенсивность светового потока после прохождения через слой раствора уменьшилась в 10 раз, т. е.

$$\bullet \quad \frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10}$$

Так как $\frac{1}{10} = 10^{-1}$, то $10^{-kb} = 10^{-1}$ и $kb = 1$, откуда

$$k = \frac{1}{b}$$

Следовательно, коэффициент поглощения k численно равен обратному значению толщины слоя раствора (обычно измеряемой в сантиметрах), ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз.

Таким образом, поглощающая способность любого раствора может быть вполне охарактеризована значением коэффициента k . Коэффициент поглощения k зависит лишь от природы растворенного вещества и длины волны падающего света. Следовательно, закон поглощения света Бугера-Ламберта справедлив только для монохроматического света, т. е. для света определенной длины волны.

Изучая поглощение света растворами, Бер установил, что коэффициент поглощения k пропорционален концентрации поглощающего вещества, т. е.:

$$k = \varepsilon \cdot C, \quad (8.4)$$

где C – концентрация вещества; ε – коэффициент, не зависящий от концентрации.

Закон Бера аналогичен закону Бугера-Ламберта. Закон Бугера-Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором постоянной концентрации при изменении толщины поглощающего слоя, а закон Бера – изменение поглощения светового потока слоем постоянной толщины при изменении концентрации.

Объединяя формулы (8.3) и (8.4), получим уравнение основного закона фотометрии – **закона Бугера-Ламберта-Бера**:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C b} \quad (8.5)$$

Если концентрация C выражена в молях на литр, а толщина слоя b – в сантиметрах, то коэффициент ε называют **молярным коэффициентом поглощения**. Он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора, и соответствует светопоглощению молярного раствора анализируемого вещества.

Зависимость молярного коэффициента поглощения от природы поглощающего раствора очень сложна и может изменяться даже для одного и того же иона в широких пределах. Так, молярный коэффициент поглощения некоторых окрашенных соединений титана зависит от применяемого реагента и имеет следующие значения:

Реагент	Перекись водорода	Хромотроповая кислота	Пропилтри оксифлюорон
ϵ	500	5000	520000

Чем больше значение ϵ , тем выше чувствительность фотометрического метода.

Поглощение растворами сильно зависит от длины волны поглощаемого света. Кривая зависимости коэффициента поглощения от длины волны называется *спектрофотометрической кривой*. Эта кривая охватывает не только область видимой части спектра, которая используется в визуальном фотометрическом анализе, но и ультрафиолетовую и инфракрасную части спектра. В качестве примера на рисунке 8.2 показана спектрофотометрическая кривая светопоглощения гидразона кротонового альдегида. Как видно, гидразон кротонового альдегида обладает двумя максимумами поглощения: первым при длине волны около 250 нм в области ультрафиолетовой и вторым – при 420 нм в фиолетовой области видимого спектра. Очевидно, что более точные фотометрические данные могут быть получены при длинах волн, которым соответствуют максимумы на спектрофотометрической кривой. Поэтому фотометрические исследования часто проводят, пользуясь монохроматическим светом — светом определенной длины волны.

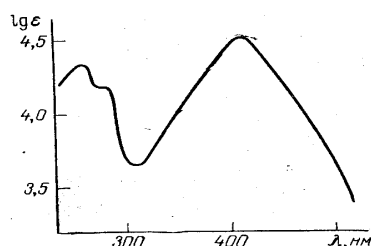


Рисунок 8.2 – Спектрофотометрическая кривая поглощения гидразона кротонового альдегида

Коэффициент поглощения и положение максимума на кривой поглощения зависят также от природы растворителя. Например, коэффициент поглощения часто применяемого для фотометрических определений дитизона и длина волны максимума в различных растворителях имеют следующие значения:

	Водный р-р щелочи	Хлороформ	Ацетон	Изоамиловый спирт
λ	470	605	615	580
ϵ	$2,2 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{+2}$	$3,26 \cdot 10^{+2}$	$1,45 \cdot 10^{+2}$

Кривая, выражающая графически основной закон фотометрии, имеет такой же вид, как и кривая на рисунке 2.3. Различие заключается лишь в том, что поскольку в этом случае речь идет о растворах, по оси абсцисс должны быть нанесены концентрации, исследуемые при постоянной толщине слоя. Наклон кривой определяется поглощающими свойствами вещества, т. е. его коэффициентом поглощения.

Путем преобразования уравнения (8.5) можно вывести значение некоторых фотометрических величин, с которыми обычно приходится иметь дело.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, I_t к интенсивности падающего светового потока I_0 в процентах называют **пропусканием** (8.6) и обозначают буквой T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100 \quad (8.6)$$

Величина T , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется **коэффициентом пропускания**.

Логарифм отношения I_0/I_t (8.7) называется **оптической плотностью** D :

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = D = \varepsilon C b \quad (8.7)$$

Из этого уравнения следует, что оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией может быть представлена графически. Если соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера, то получаем прямую линию, проходящую через начало координат. Наклон ее зависит от толщины слоя и молярного коэффициента поглощения (рисунок 8.3, кривые 1 и 2). Если по тем или другим обстоятельствам наблюдается отклонение от основного закона фотометрии, то зависимость выражается кривой. Например, на рисунке 2.5 (кривая 3) до концентрации 3 мкг/мл наблюдается прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации, а при более высоких концентрациях график криволинеен.

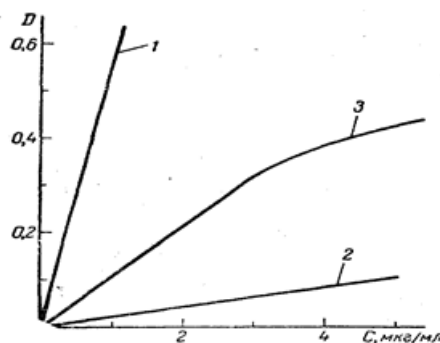


Рисунок 8.3 - Зависимость оптической плотности растворов от их концентрации:

1 - дифенилкарбазидный комплекс хрома;

2 - роданидный комплекс молибдена;

3 - комплекс серебра с п-диэтиламинобен- зилиденроданидом

Использование спектрофотометров – приборов, в которых можно определять поглощения света при разных длинах волн, значительно расширяет возможности фотометрического анализа.

Если вещества обладают разными спектрофотометрическими характеристиками или максимумами поглощения при разных длинах волн, то возникает возможность совместного определения их в растворе.

Если окраска раствора подчиняется закону Бера и поглощение света является аддитивной функцией концентрации обоих компонентов, то молярный коэффициент поглощения ε этой смеси при данной длине волны равен

$$\varepsilon = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B, \quad (8.8)$$

где ε_A и ε_B – молярные коэффициенты поглощения растворов компонентов А и В; C_A и C_B — концентрации этих компонентов, моль/л.

Проводя измерения при двух различных длинах волн, чаще всего при таких, для которых каждый из компонентов обладает максимумом поглощения, можем получить систему уравнений:

$$\text{Для } \lambda_1 \quad \varepsilon' = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B' C_B; \quad (8.9) \quad \text{для } \lambda_2 \quad \varepsilon'' = \varepsilon_A'' C_A + \varepsilon_B'' C_B \quad (8.10)$$

Значения молярных коэффициентов поглощения первого компонента ε_A , ε_A' и второго компонента ε_B , ε_B' при выбранных длинах волн находят по таблицам или определяют предварительно экспериментальным путем. Коэффициенты поглощения растворов ε' и ε'' при тех же длинах волн определяют экспериментально. Решая указанную систему уравнений с двумя неизвестными C_A и C_B , вычисляют концентрацию обоих компонентов смеси. Если подобные измерения проводить при трех длинах волн, можно определить концентрацию трех компонентов в смеси.

Основы атомного спектрального анализа

Качественный и количественный атомный спектральный анализ основан на том, что:

- 1) химические элементы различаются своими атомными линейчатыми спектрами испускания и поглощения, которые весьма характеристичны;
- 2) при известных условиях наблюдается определенная зависимость между содержанием элемента в пробе и интенсивностью линий его характеристического спектра. В качественном анализе расшифровываются спектры, т. е. по измеренным длинам волн определяется принадлежность отдельных линий к спектру того или иного элемента. При этом делаются по необходимости и грубые оценки интенсивности линий. Для количественного анализа следует точно измерить интенсивность определенных заранее выбранных наиболее подходящих для каждого случая так называемых *аналитических* линий, а затем от этой интенсивности перейти к искомой концентрации с минимальной погрешностью.

Схема анализов по оптическим спектрам веществ

Эмиссионный анализ (рисунок 8.4). Пробу вносят в источник света 3, где происходит ее испарение и атомизация, а также возбуждение атомов (ионов). Излучение источника направляется в спектральный прибор 4,

выделяющий спектральные линии определяемых элементов; они фиксируются приемниками света 5, которые позволяют измерить интенсивность каждой линии в условных единицах. Приемниками света служат фотографическая пластинка, вакуумные фотоэлементы или фотоумножители и, наконец, глаз наблюдателя (в простейших применениях спектрального анализа). Интенсивность оценивается соответственно по почернению фотоэмульсии, по значению фототока и по яркости линии. Для точных количественных анализов почернение, которое создают на пластинке аналитические линии, большей частью измеряют микрофотометрами. Фотоэлектрические приемники света непосредственно подсоединяются к точным измерительным схемам 6. Метод предназначен для количественного и качественного анализа.

Исследуемую газовую смесь отбирают в специальную разрядную трубку, в которой создают электрический разряд. Материал твердых, жидких, порошкообразных веществ помещают в электрическую дугу, искру или некоторые другие электрические разряды, либо вносят в горячие пламена. В пламя жидкую пробу впрыскивают в виде аэрозоля, а порошок вдувают или же вводят в виде прессованных таблеток. В электрический разряд материал пробы вводят большей частью одним из следующих способов: ее используют в качестве электрода, помещают в углубление электрода из другого материала, распыляют непосредственно в зону разряда. Таким образом, пробу испаряют либо с электрода, либо же в межэлектродном пространстве, т. е. там же, где происходит возбуждение ее атомов к свечению.

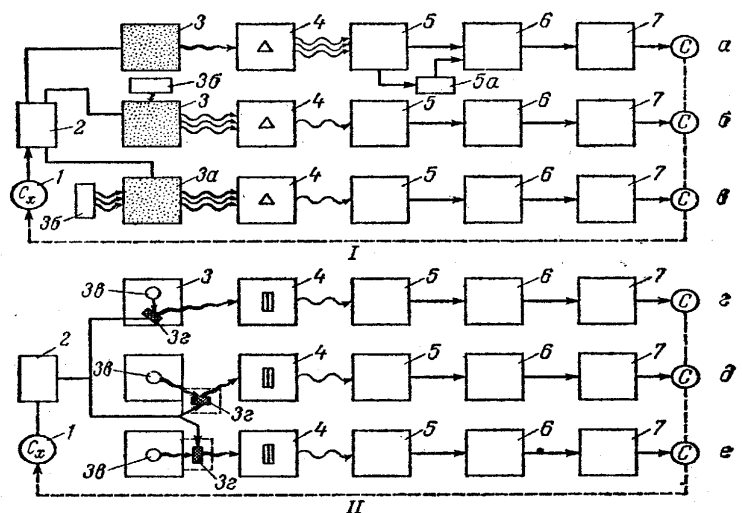


Рисунок 4 – Схемы анализа: 1 - анализ по оптическим спектрам, 2 - анализ по рентгеновским спектрам; а - эмиссионный анализ; б - атомно-флуоресцентный анализ; в - атомно-абсорбционный анализ; г - по первичным спектрам; д - по спектрам флуоресценции; е - анализ по поглощению рентгеновского излучения; 1- проба; 2 - подготовка пробы; 3а, 3б - источники света; 3а - атомизатор (испарение и атомизация пробы); 3в - источник возбуждающих электро-

нов или возбуждающего рентгеновского излучения; 3г - проба; 4 - спектральный прибор; 5 - приемники света; 5а - расшифровка спектра; 6 - приборы для измерения интенсивности аналитических линий; 7 - измерение концентрации по интенсивности линий с применением стандартов для калибровки аппаратуры

Атомно-флуоресцентный анализ (рисунок 8.4 б). Материал пробы вводят в атомизатор 3а; атомизированное вещество освещается ярким источником света 3б, который имеет в своем спектре длины волн аналитических линий определяемых элементов. Флуоресцентное излучение, возбуждаемое в атомизаторе 3а, направляется в спектральный прибор 4; в нем отделяются аналитические линии спектра флуоресценции, определяемых элементов от остального излучения. Спектральные линии флуоресценции регистрируются приемником света 5, включенным в измерительную схему 6, показания которой прямопропорциональны интенсивности линии.

Возбуждающий поток перпендикулярен потоку исследуемого флуоресцентного излучения, поэтому он не попадает в прибор и не регистрируется. Для флуоресцентного анализа применяется главным образом фотоэлектрическая регистрация спектра, а пробы атомизируют в пламенах или же в дуговом разряде. Метод предназначен для количественного анализа особо чистых веществ.

Атомно-абсорбционный анализ (рисунок 4 в). Подготовленную к анализу пробу вносят в атомизатор 3а. Атомизированное вещество просвечивают потоком света от источника 3б, в спектре которого имеются длины волн линий поглощения определяемого элемента. При прохождении через атомизатор интенсивность света на этих длинах волн уменьшается в зависимости от концентрации элемента в пробе. После прохождения через атомный пар поток света поступает в спектральный прибор 4, который отделяет наиболее чувствительную линию определяемого элемента и посылает ее в приемник света 5, включенный в измерительную схему 6.

Сначала измеряется интенсивность аналитической линии до введения пробы I_0 , а затем – интенсивность с пробой I ; оптическую плотность вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (8.11)$$

Поглощение в процентах вычисляют по формуле

$$n = \frac{I_0 - I}{I} 100\% \quad (8.12)$$

Применяются источники света 3б, имеющие линейчатый или сплошной спектр. Обычно для атомизации пользуются пламенами различного типа; пробу вводят в виде аэрозоля раствора. Регистрация, как правило, фотоэлектрическая. Метод предназначен для точных количественных анализов.

Аппаратуру калибруют по эталонам; для отождествления линий спектральный прибор имеет шкалу длин волн.

Зависимость интенсивности линий от концентрации элемента в пробе

Оптический спектральный анализ. В эмиссионном анализе зависимость интенсивности I линий характеристического спектра от концентрации элемента в пробе C выражается эмпирической формулой Ломакина - Шейбе:

$$I = aC^b, \quad (8.13)$$

где a и b – постоянные, не зависящие от C .

В простейших случаях $b = 1$ и тогда $I = aC$, т. е. между интенсивностью и концентрацией имеется простая линейная зависимость. В более сложных случаях, когда $b \neq 1$:

$$\lg I = a' + b \lg C \quad (8.14)$$

и линейная зависимость связывает логарифм интенсивности I и логарифм концентрации C .

По приведенным формулам нельзя непосредственно вычислять концентрацию, потому что коэффициенты a и b могут быть определены только опытным путем для каждого отдельного случая.

Коэффициент b , как правило, уменьшается по мере увеличения концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому зависимость I от C становится менее выраженной и точность анализа снижается. Значение коэффициента b определяется главным образом реабсорбцией аналитической линии, снижающей ее концентрационную чувствительность. У резонансных линий спад концентрационной чувствительности наступает при меньших концентрациях, чем у менее интенсивных линий (при прочих равных условиях). Для точных количественных определений средних и высоких концентраций следует пользоваться нерезонансными линиями.

В эмиссионном анализе линейная зависимость сохраняется при относительно небольших изменениях концентрации, составляющих примерно один порядок; при очень малых концентрациях область линейности увеличивается. Точность эмиссионного анализа, как правило, уменьшается при больших концентрациях из-за реабсорбции и при концентрациях порядка десятков процентов оказывается недостаточной для определения основных компонентов без разбавления проб.

Рассмотрим условия, определяющие значения коэффициентов a и b в формуле (8.13). В простейшем случае, когда реабсорбция мала и ею можно пренебречь, и когда изменение концентрации определяемого элемента не влияет на процесс его атомизации, имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} I &\sim N e^{-E/kT} \\ N &\sim nC \end{aligned} \quad (8.15)$$

Коэффициент n зависит от условий, при которых происходит испарение элемента и создается концентрация его свободных атомов N в источнике

света. Значение этого коэффициента тем больше, чем больше скорость испарения определяемого элемента из пробы и степень диссоциации его молекул, и чем меньше скорость диффузии его атомов из зоны возбуждения. Протекание этих процессов, в свою очередь, определяется как температурой пробы и источника света, так и общим составом исследуемого материала и физико-химическими свойствами определяемого элемента, влияющими на температуру кипения и плавления пробы, на степень диссоциации молекул в источнике света.

Из обоих приведенных соотношений следует, что

$$I \sim n C e^{-E/kT}, \quad (8.16)$$

следовательно, в формуле (8.14) коэффициент a содержит два сомножителя, зависящие от условий анализа и от свойств определяемого элемента. В отдельных случаях характеристики пробы, влияющие на условия испарения, атомизации и возбуждения в источнике света, изменяются в зависимости от концентрации определяемого элемента; тогда зависимость I от C усложняется, т. е.

$$\begin{aligned} N &= n C^n \\ \text{отсюда} \quad I &= a' C^n \end{aligned} \quad (8.17)$$

При $n > 1$ зависимость I от C усиливается, а при $n < 1$ уменьшается. Если имеет место также реабсорбция, то показатель при C зависит и от нее. Таким образом, значения обоих коэффициентов a и b определяются сложной совокупностью процессов, протекающих в источнике света и зависящих от его характеристик и физико-химических характеристик исследуемого материала. Это означает, что a и b постоянны при условии постоянства всех условий получения спектра определяемого элемента. Эта зависимость является источником методических ошибок, однако она используется для выбора оптимальных условий анализа.

Анализ по спектрам флуоресценции. Зависимость интенсивности от концентрации имеет такой же характер, как и при эмиссионном спектральном анализе. Флуоресцентный метод предназначен для определения весьма малых содержаний, поэтому концентрационная чувствительность линии сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков величины, например при содержании элементов в растворах 10^{-3} - $10^{-6}\%$.

Атомно-абсорбционный анализ. Поглощение отдельной аналитической линии λ_i , при определенных условиях опыта подчиняется закону Ламберта—Бера:

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 e^{-ac}$$

$$D = \lg \frac{I_{i,l}^0}{I_{i,l}} = 0.43aC \quad (8.18, 8.19)$$

где C – концентрация элемента в пробе;

a – постоянная величина;

$I_{i,l}^0, I_{i,l}$ – интенсивности просвечивающего излучения на длине волны аналитической линии $\lambda_{i,l}$ соответственно до введения пробы и при введении пробы в атомизатор;

D – оптическая плотность исследуемого атомного пара на аналитической линии.

При достаточно малых значениях aC

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 aC \quad \text{или} \quad \frac{I_{i,l}}{I_{i,l}^0} = aC \quad (8.20)$$

Между оптической плотностью и концентрацией, а при небольших оптических плотностях между поглощением и концентрацией имеется линейная зависимость, если коэффициент a – величина постоянная.

Напомним, что коэффициент поглощения $K_{l,m}$ равен $a_0 N f_{l,m}$, а общее число квантов, поглощенных в единицу времени на длине dL , составляет $k_{l,m} dL$. Поскольку $k_{l,m} dL = -dI_{l,m} = -a_0 N f_{l,m} I_{l,m} dL$:

$$N_l = aC \quad \frac{dI_{l,m}}{I_{l,m}} = -a_0 a f_{l,m} C dL \quad (8.21)$$

Это уравнение выражает закон Ламберта - Бера в дифференциальной форме. Отсюда следует, что коэффициент $a = a_0 a f_{l,m} L$

Коэффициент a зависит от длины волны поглощающего слоя L , вероятности энергетического перехода атома $E_l \rightarrow E_m$, от коэффициента a , определяющего концентрацию атомов N элемента в поглощающем объеме, так как по уравнению (8.22)

$$N = aC \quad (8.22)$$

Практически коэффициент a в некоторой степени зависит от температуры атомизатора, от характера обменных химических реакций, протекающих в пламени (или в других атомизаторах) между соединениями определяемого элемента и других компонентов пробы, а также компонентами газовой среды атомизаторов. В ряде случаев от общего состава проб зависит степень диссоциации молекул определяемого элемента и скорость его испарения.

Формула Ламберта - Бера справедлива, т. е. зависимости D от C и I от C линейны лишь тогда, когда коэффициенты a не изменяются от изменения концентрации C .

Рентгеноспектральный анализ. В спектре флуоресценции при анализе относительно простых малокомпонентных проб интенсивность

аналитической линии связана с концентрацией определяемого элемента простой линейной зависимостью (формула 8.23):

$$I = aC \quad (8.23)$$

где a – коэффициент, зависящий от физических свойств пробы (ее плотности, размера частиц при анализе порошков, от обработки поверхности металлических проб и т. п.), от толщины облучаемой пробы, от условий возбуждения и измерения интенсивности и от состава «наполнителя».

Линейность сохраняется до концентрации 100%. Точность анализа при высоких содержаниях определяемых компонентов не снижается и остается высокой: относительная ошибка воспроизводимости может быть меньше 0,1%.

В более сложных случаях анализа многокомпонентных проб интенсивность связана с концентрацией нелинейным соотношением:

$$I = \frac{KC}{a_n + a_c} \quad (8.24)$$

где a_n – коэффициент, зависящий от природы остальных компонентов пробы – наполнителя (если их состав изменчив, то a_n – непостоянно).

Влияние состава на интенсивность может иметь следующее происхождение. Если края поглощения компонентов близки к краям поглощения определяемого элемента, то они «перехватывают» возбуждающее излучение и тогда на долю определяемого элемента приходится меньше возбуждающих квантов. Если же возбуждаемые компоненты испускают характеристические линии, более коротковолновые, чем край поглощения определяемого элемента, то он этим излучением довозбуждается, и интенсивность его линий возрастает. Вместе с тем флуоресцентное излучение определяемого элемента частично теряется в самой пробе, когда его длина волны меньше длины волны краев поглощения других ее компонентов.

Спектры поглощения. При определенных условиях опыта справедлив закон Ламберта-Бера (8.25):

$$I = I^0 e^{-\tau NL} = I^0 e^{-\tau_m \rho L} = I^0 e^{-aC} \quad (8.25)$$

где χN , T_{mp} – число квантов данной частоты, поглощенных образцом толщиной L см;

I^0 – начальная интенсивность источника рентгеновского излучения;

τ_m , τ – массовый и линейный коэффициенты поглощения на той же частоте;

C – концентрация элемента;

ρ – плотность образца;

L – толщина образца.

В общем случае, a зависит от коэффициентов поглощения нескольких компонентов пробы, а также от дисперсности образца. Поэтому, как и при флуоресцентном анализе, наполнитель влияет на коэффициенты в

соотношениях, выражающих зависимость интенсивности от определяемой концентрации. Закон Ламберта - Бера справедлив лишь при постоянном наполнителе, не влияющем на $\hat{\epsilon}_m$. постоянных плотности ρ и толщине образца L .

Эталоны и калибровка аппаратуры. Коэффициенты в формулах, выражающих зависимость интенсивности от концентрации элемента в пробе, можно считать практически постоянными только тогда, когда состав проб, их физическое состояние, условие анализа изменяются в относительно узких пределах. Значение этих коэффициентов рассчитать заранее невозможно. Следует еще добавить, что излучение источника света используется лишь частично (в зависимости от конструкции приборов) и приемники света регистрируют некоторую долю излучения, которую практически точно рассчитать не удастся.

Для уменьшения ошибок под влиянием общей композиции проб на интенсивность аналитических линий определяемого элемента необходимо, во-первых, калибровать аппаратуру по эталонам, которые как можно ближе подходят к пробам и по составу неопределяемых компонентов, и по физическому состоянию, во-вторых, атомизировать пробу, возбуждать и регистрировать спектры эталонов и проб одинаковыми способами.

Для снижения случайных ошибок определения концентрации по эталонам следует весьма тщательно воспроизводить условия анализа на каждом этапе. Например, в оптическом анализе необходимо стабилизировать температуру испарения пробы, температуры атомизации и возбуждения, состав среды, в которой происходит диссоциация молекул и возбуждение атомов, условия регистрации, а в рентгеноспектральном анализе - плотность проб, толщину поглощающего слоя, интенсивность возбуждающего излучения и его спектральный состав, условия регистрации.

2. Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

Лабораторная работа № 1. Реакции и процессы, используемые в аналитической химии.

Лабораторная работа № 2. Реакции и процессы, используемые в аналитической химии.

Лабораторная работа № 3. Методы количественного анализа.

Лабораторная работа № 4. Титриметрические методы анализа.

Лабораторная работа № 5. Электрохимические методы.

Лабораторная работа 1

Реакции и процессы, используемые в аналитической химии

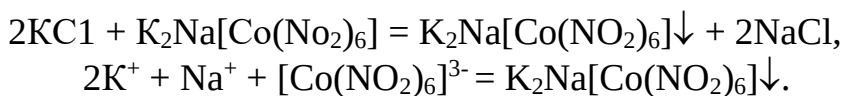
Анализ катионов первой аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Общая характеристика группы Большинство солей, образованных катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

Реакции обнаружения катионов I группы

Реакции катиона калия

Натрия гексанитрокобальтат (III) – $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



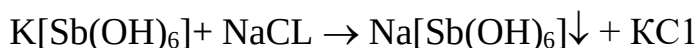
Выполнение опыта: к 1-2 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так

как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна - предельное разбавление 1:13000.

Нужно иметь ввиду, что ион аммония с натрия гексанитрокобальтатом (III) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

Реакции катиона натрия

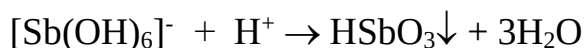
Калия гексагидроксостибиат (V) $K[Sb(OH)_6]$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$:



С повышением температуры растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия калия гексагидроксостибиатом (V) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Образующийся при этом осадок аморфный, но по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает "переоткрытие" катионов натрия (калия гексагидроксостибиатом (V)), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} , и Co^{2+}) в той или иной степени с калия гексагидроксостибиатом (V) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде $HSbO_3$ за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, *при открытии катионов натрия калия гексагидроксостибиатом (V) должны соблюдаться следующие условия:*

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением NH_4^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+});

д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

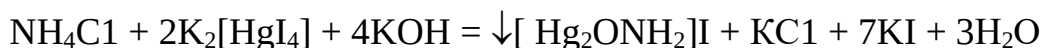
Реакции катиона NH_4^+

1. *Едкие щелочи* - NaOH или KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака узнается по запаху или посинению красной смоченной водой лакмусовой бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

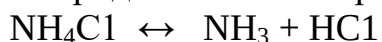
2. *Реактив Несслера* ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако, нужно иметь ввиду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH), большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид - красно-бурого цвета).

3. Катион NH_4^+ с *натрия гексанитрокобальтатом (III)* дает желтый осадок (как и ион калия). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует в задаче, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании.

Выполнение опыта: 10-15 капель раствора соли аммония помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до прекращения выделения белого дыма (операцию повторяют 5-7 раз, добавляя порции дист. воды, до полного удаления аммиака). Если соль - хлорид аммония - то реакция идет по следующей схеме:



Анализ катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси

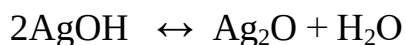
катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

Задачи:

1. Приобретение умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы второй аналитической группы
2. Проведение систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.
3. Проведение систематического анализа с целью обнаружения катионов в смеси I и II аналитических групп.

Вторую аналитическую группу составляют ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Общая характеристика группы Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебра (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Серебра (I) гидроксид - сильное основание и поэтому растворимые его соли, образованные сильной кислотой, например, нитраты, гидролизу практически не подвергается.

Свинца (II) гидроксид - слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

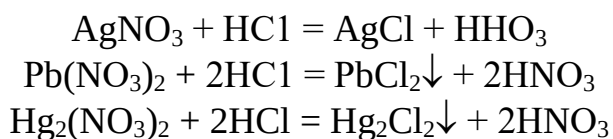
Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и т.д. Поэтому при изучении индивидуальных реакций катионов и при проведении анализа смеси катионов этой группы, следует быть очень внимательными и вдумчиво относиться к условиям проведения тех или иных реакций.

Реакции катионов II аналитической группы

Действие группового реактива - HCl

Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Свинца (II) хлорид - осадок кристаллический, серебра хлорид, ртути (I) – аморфный:



Для выполнения опыта берут три пробирки, в одну из них вносят 2-3 капли соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью - соли ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 2-3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Необходимо внимательно изучить внешний вид осадков, а так же свойства этих осадков:

а) **осадок свинца (II) хлорида** растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку $PbCl_2$ 10-15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. По охлаждении кристаллы свинца (II) хлорида снова выпадают.

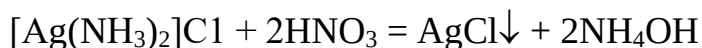
Растворимостью свинца (II) хлорида в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (серебра хлорид не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что свинца (II) хлорид в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

б) **осадок серебра хлорида** нерастворим в разбавленных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) но растворим в растворе NH_4OH с образованием комплексной соли:

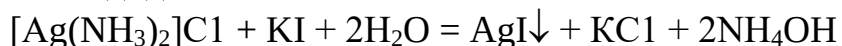


Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием калия иодида

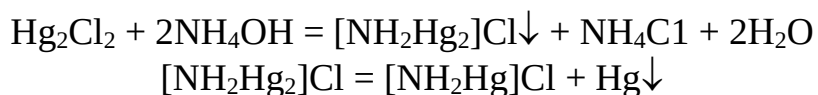


В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае - осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2 н. раствор NH_4OH до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части раствора прибавляют 5-6 н. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой - калия иодид. Наблюдается выпадение осадков.

в) **осадок ртути (I) хлорида** Hg_2Cl_2 растворяется только в концентрированной азотной кислоте и "царской водке", окисляясь при этом в ртути (II) нитрат или, соответственно, в ртути (II) хлорид $Hg(NO_3)_2$ или $HgCl_2$.

С раствором аммиака ртути (I) хлорид взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который в следствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на трудно растворимый меркураммоний и металлическую ртуть, последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:

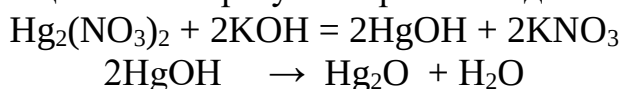


Следовательно, если обработать осадок Hg_2Cl_2 (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

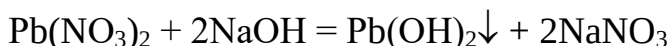
Едкие щелочи (NaOH или KOH) образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:



Ионы ртути (I) со щелочью образуют черный осадок оксида ртути(I):



Ионы свинца со щелочью образуют белый осадок свинца (II) гидроксида:



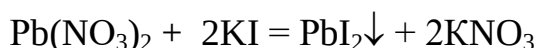
Свинца (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксиокомплекса свинца:



Проведение опыта: в одну пробирку добавляют 1-2 капли соли серебра, в другую - 1-2 капли соли свинца, в третью - соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют 1-2 капли едкого натра. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости оксида серебра и ртути (I), и в растворимости свинца (II) гидроксида в избытке щелочи.

Реакции обнаружения катионов свинца

1. Калия иодид KI - дает с ионами свинца осадок желтого цвета:

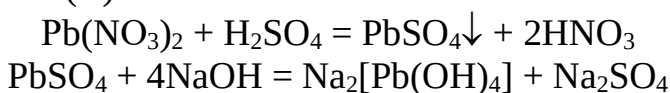


Осадок растворим в горячей воде в уксусной среде. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинца (II) иодида.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям соли свинца прибавляют 1-2 капли калия иодида. Наблюдают выпадение желтого осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8-10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдает образование блестящих золотистых кристаллов. *Образование таких кристаллов свойственно только свинца (II) иодиду.* Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

2. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинца (II) сульфата. Осадок растворим при

нагревании в едких щелочах с образованием натрия тетрагидроксоплюмбата (II):



Осадок растворим также в растворе аммония ацетата при нагревании.

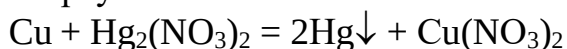
Реакции обнаружения катионов ртути (I)

1. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие ртути (I) хлорида с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлорида меркураммония и методической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов Hg_2^{2+} .

2. Характерной реакцией для катиона Hg_2^{2+} является также взаимодействие их с калия иодидом, при которой образуется темно-зеленый осадок Hg_2I_2 . Однако *в присутствии катионов Ag^+ и Pb^{2+} открывать ионы Hg_2^{2+} этой реакцией нельзя*, так как они с калия иодидом образуют осадки AgI и PbI_2 , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию Hg_2^{2+} этой реакцией мешают Cu^{2+} и при значительных концентрациях - Bi^{3+} и Fe^{3+} .

Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и в значительных концентрациях Bi^{3+} и Fe^{3+} , то калия иодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию Hg_2^{2+} этим реактивом.

3. Из общеизвестных и наиболее распространенных реакций открытия Hg_2^{2+} есть еще характерная реакция: восстановление катионов ртути из ее солей металлической медью в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом, используя следующий прием: капля раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещается на хорошо очищенную медную пластинку; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути:



При очень малых концентрациях Hg_2^{2+} пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

Открытие ртути этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра. В отсутствии же Hg_2^{2+} и больших концентрациях Ag^+ эта реакция является специфической на катионы одновалентной ртути.

Анализ катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов III аналитической группы, с проведением систематического анализа смеси катионов III группы, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности.

Задачи:

1. Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы III аналитической группы.
2. Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы.

К третьей аналитической группе катионов относятся катионы кальция, стронция и бария.

Общая характеристика группы. Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты - трудно растворимые.

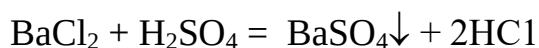
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

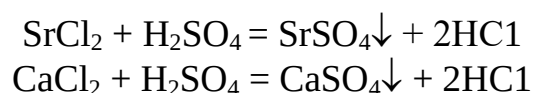
Действие группового реактива – H_2SO_4

Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде очень различна. Так, $K_s(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$.

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, бария сульфат выпадает мгновенно, стронция сульфат постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальция сульфата (для понижения растворимости CaSO_4 необходимо добавить ацетон или спирт).

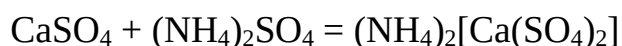
Для проведения опыта берут три пробирки; в одну из них добавляют соль бария, в другую - соль кальция, в третью - соль стронция. В каждую пробирку добавляют серную кислоту:





Осадок кальция сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

В отличие от BaSO_4 и SrSO_4 растворимость кальция сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммония сульфата. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} производить не серной кислотой, а избытком раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то осаждение ионов кальция не происходит.

Так как сульфаты бария, стронция не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, необходимо уметь переводить сульфаты бария, стронция в такие состояния, которые могут быть в дальнейшем растворимы в кислоте. Этого можно достигнуть, переводя сульфаты в карбонаты.

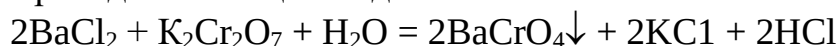
Перевод сульфатов в карбонаты проводят следующим образом: к осадку, например, бария сульфата прибавляют насыщенный раствор натрия карбоната и кипятят, затем центрифугируют и центрифугат отбрасывают. Такую обработку проводят 5-8 раз. После этого осадок растворяют в уксусной кислоте. Если осадок растворяется почти полностью, это говорит о том, что бария сульфат переведен в карбонат.

Реакции обнаружения катионов Ba^{2+}

Кадия дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с ионами бария и стронция осадки - хроматы бария BaCrO_4 , стронция SrCrO_4 желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а бария хромат, например, является следующее: в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ наряду с ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ образуются и ионы CrO_4^{2-} :



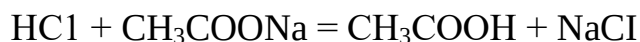
Концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы $K_s(\text{BaCrO}_4)$ оказывалось превышенным раньше, чем достигается $K_s(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$. Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



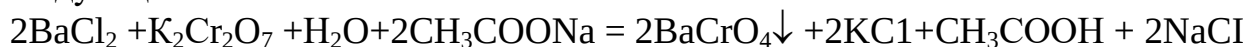
Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (кислотах HCl , HNO_3), но нерастворим в уксусной кислоте.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капли натрия ацетата и 1-2 капли калия дихромата. Так как осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить

сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3-5 капель ацетата натрия:



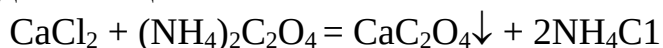
Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:



Второй катион III группы - ион Ca^{2+} осадка с дихроматом не дает (в чем необходимо убедиться на опыте и поэтому реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция).

Реакции обнаружения катионов Ca^{2+}

1. Аммония оксалат - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:

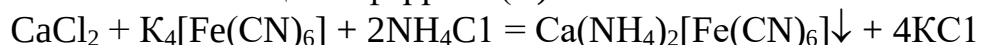


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3).

Ионы бария, стронция дают с аммония оксалатом тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям солей кальция, бария, стронция добавляют по 1-2 капли аммония оксалата. Убеждаются в нерастворимости кальция оксалата в уксусной кислоте и в растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

2. Калия гексацианоферрат (II) - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальцияаммония гексацианоферрата (II):

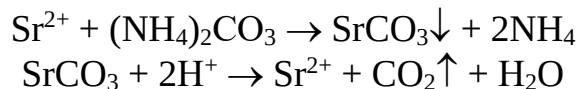


Выполнение опыта: к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количество растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4Cl , затем нагревают до кипения.

Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с калия гексацианоферратом (II) также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения Ca^{2+} широкого применения в химическом анализе не имеет.

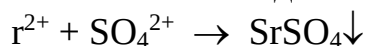
Реакции обнаружения катионов Sr^{2+}

1. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция, осадок белого цвета, растворимый в уксусной, соляной и азотной кислотах с выделением диоксида углерода:



Выполнение опыта: 2 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытывают растворимость образовавшегося осадка в соляной и уксусной кислотах.

2. Насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая вода) образует с ионами Sr^{2+} белый осадок стронция сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования перенасыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

Реакция служит для обнаружения Sr^{2+} только в отсутствии Ba^{2+} , который с гипсовой водой дает муть сульфата бария, появляющуюся сразу, т.к. растворимость BaSO_4 меньше растворимости SrSO_4 ($K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$; $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$).

Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион Ca^{2+} отличается от ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Выполнение опыта: в первую пробирку 2 капли раствора соли Sr^{2+} . во вторую - 2 капли раствора соли Ba^{2+} . Прибавляют в каждую пробирку по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогревают на водяной бане.

Лабораторная работа 2

Анализ катионов четвертой аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

Цель: Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов IV аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов четвертой аналитической группы.

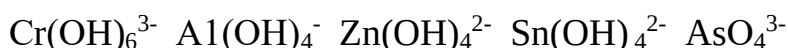
Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы IV аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К четвертой аналитической группе катионов относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} .

Для катионов этой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например: $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и т.п.

Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

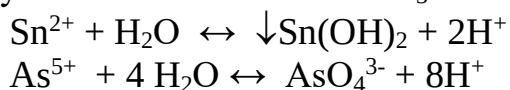
увеличение кислотных свойств



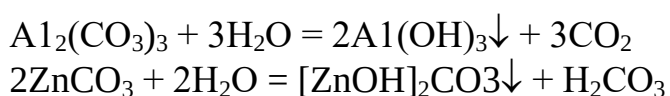
увеличение основных свойств

Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк - в форму кислотного остатка AsO_3^{3-} или, соответственно, AsO_4^{3-} :



Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:

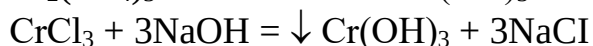
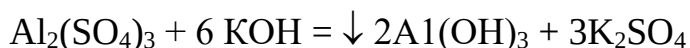


На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из

всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

Общеаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

Едкие щелочи со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

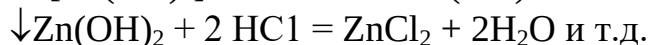
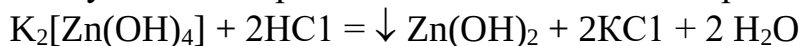


и далее (в избытке едкой щелочи):

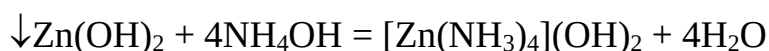


Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

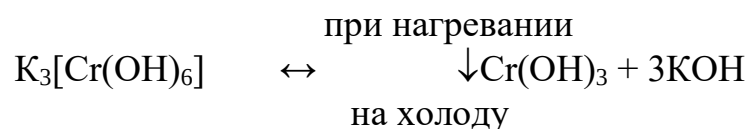
Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:



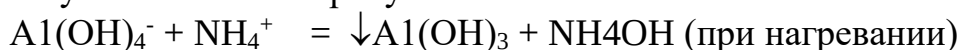
Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых цинка гидроксид, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты - наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием хрома (III) гидроксида даже в слабощелочной среде:



Кислотные свойства $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ несколько сильнее, чем $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$. Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях; цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроксидов лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

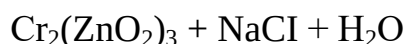
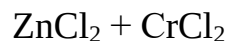
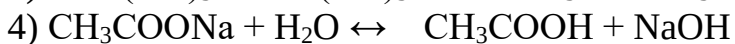
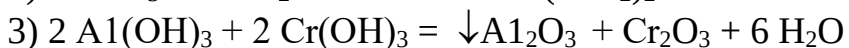
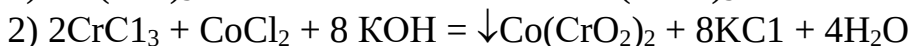
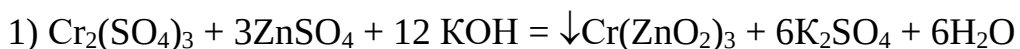
Отличительной особенностью хрома (III) гидроксида является его способность соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полная нерастворимость его в избытке едких щелочей. Например:

1) Хрома (III) гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и цинка гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) Ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них натрия ацетата. Однако, если катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с натрия ацетатом из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

3) Осадки гидроксидов и основных ацетатных солей железа и алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и т.п. настолько соосаждают хрома (III) гидроксид, что последний в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме хрома (III) гидроксида, а в виде соответствующих ему солей (кобальта хромиты $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$, хрома цинката $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ и т.п.), которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



Отмеченные выше (характерные) свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам. Так, например:

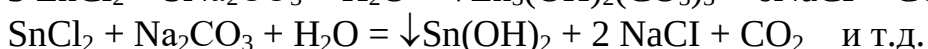
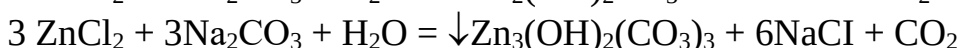
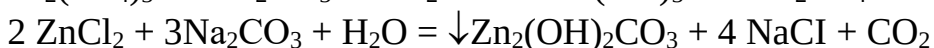
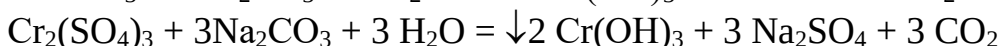
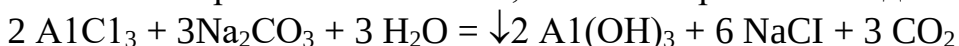
1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется - один из этих катионов в растворе отсутствует.

2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде AsO_4^{3-} или AsO_3^{3-} и, соответственно, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3) если при действии на раствор, содержащий катионы IV группы, избытком едкой щелочи образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется - это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке едкой щелочи будет указывать на наличие в ней хрома.

4) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить, примерно, эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроксидом хрома и т.д.

2. **Натрия и калия карбонаты** осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка - в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:



Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко - в присутствии NH_4Cl).

Реакции обнаружения катионов алюминия (Al^{3+})

Ализарин в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение "алюминиевый лак", обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия - яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, т.к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др.

также образуют с ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

Выполнение опыта: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, а затем в центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора. Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок $Al(OH)_3$. Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т.к. при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак.

Реакции обнаружения катионов хрома (Cr^{3+})

Окисление катионов хрома Cr^{3+} до хромат- и бихромат-ионов (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$) и далее, до пероксида хрома CrO_5 (или, что тоже, до соответствующих ей надхромовых кислот: H_2CrO_6 , $H_2Cr_2O_{12}$, H_6CrO_{10} и т.п.) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов (CrO_4^{2-}) обладают желтой окраской, вторые ($Cr_2O_7^{2-}$) - оранжевой, а пероксид хрома CrO_5 и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.

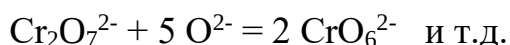
Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ($\varphi^\circ CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4^-$) равен 0,12 в, а в кислой среде ($\varphi^\circ Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$) - +1,36 в.

Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, аммония персульфат, калия перманганат, водорода пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше 0,12 в. Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше +1,36 в (в кислой среде), немного - это калия перманганат и аммония персульфат.

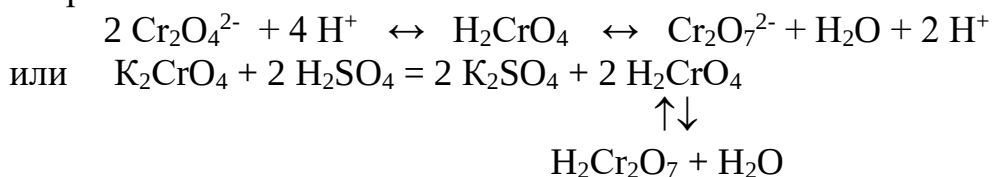
Процесс образования хрома пероксида CrO_5 или соответствующих ей надхромовых кислот (CrO_6^{2-} , $(CrO_6)_2^{2-}$ и т.п.) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



или



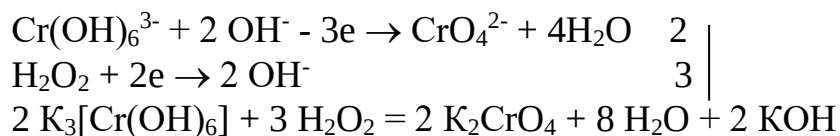
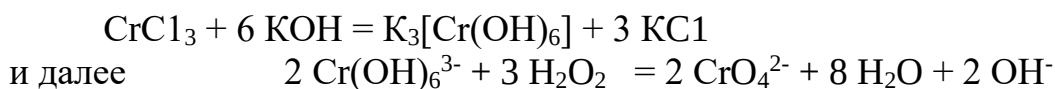
Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:



В качестве общеупотребительного окислителя при этом применяется водорода пероксид, который при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

Открытие катионов хрома из смеси катионов группы амфотерных гидроксидов окислением их до надхромовых кислот производится следующим образом:

Выполнение опыта: к 1-2 мл анализируемого раствора приливают небольшой избыток едкой щелочи, 3-5 капель водорода пероксида и, не отфильтровывая осадка, раствор в течение 1-2 мин. нагревают до кипения, после чего фильтруют. При наличии в растворе катионов хрома фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона CrO_4^{2-}):



После этого к охлажденному фильтрату добавляют 2-3 капли водорода пероксида, около 0,5 мл серного эфира и раствор энергично встряхивают. Не давая ему отстояться, приливают избыток соляной или азотной кислоты до перехода желтого цвета раствора в синий (окисление бихромата: $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ в пероксид хрома CrO_5 или соответствующие ей надхромовые кислоты). После отстаивания на поверхность раствора всплывает эфирный слой (кольцо), окрашенный растворившимся в нем хрома пероксидом (или, соответственно, надхромовыми кислотами) в интенсивно-синий цвет.

Возможно окисление Cr^{3+} до CrO_5 проводить и без добавления эфира к раствору. При этом после реакции окисления раствор приобретает синюю окраску, которая быстро исчезает, так как хрома пероксид CrO_5 в кислых растворах чрезвычайно неустойчив и вновь восстанавливается до трехвалентного хрома (Cr^{3+}) с выделением кислорода.

Реакции обнаружения катионов цинка (Zn^{2+}) специфические реакции:

Аммония тетрароданомеркуриат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора приливают несколько капель серной кислоты, затем равный объем 0,1% раствора CuSO_4 или 0,02%-го раствора CoCl_2 и несколько капель аммония тетрароданомеркуриата. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$, если реакция проводилась с добавлением к раствору CuSO_4 , и фиолетово-голубой $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ при добавлении к раствору CoCl_2 .

Эти реакции при открытии катионов цинка рекомендуется так же проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1%-го раствора CuSO_4 или 0,02%-го раствора CoCl_2 и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуриатов цинка и меди или, соответственно, цинка и кобальта.

Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией. Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л. Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают только Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} и то лишь в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов Zn^{2+} .

2. *Открытие цинка в виде «римановой зелени».* Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску ("римановая зелень"), которая обусловливается образованием кобальта цинката CoZnO_2 , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая - не менее 100 мг/л цинка.

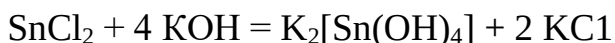
Реакции обнаружения катионов олова (Sn^{2+})

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом, главным образом, восстановительные свойства двухвалентного олова ($\varphi^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = + 0,20 \text{ в}$), а также высокую гидролизуюемость солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде, чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом Sn^{2+} немедленно окисляется в Sn^{4+} .

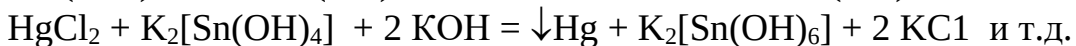
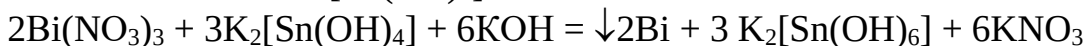
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т.е. переводя его предварительно в $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ -ионы:



так как восстановительный потенциал системы $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^{4+}$ значительно выше, чем потенциал системы $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.

Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути.

Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути (BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора, содержащего катионы четвертой группы, приливают несколько капель концентрированной HCl , затем помещают в этот раствор чистое металлическое железо или алюминий, или магний (в виде опилок, стружек, проволоки и т.п.) и нагревают. При этом, если в растворе содержится четырехвалентное олово, то оно восстанавливается до двухвалентного. Затем к этому раствору приливают 1-2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При наличии в фильтрате катионов олова из

раствора солей висмута и ртути выпадают осадки: бархатно-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути.

Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп *открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы Sb^{3+}* , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

Однако, если производить эту реакцию капельным способом, в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором $Bi(NO_3)_3$, $HgCl_2$ или $Hg(NO_3)_2$ и т.п., высушивают, помещают на нее каплю исследуемого раствора (не слишком кислого) и затем каплю анилина. При наличии в растворе Sn^{2+} через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или, соответственно, ртути).

Открытие Sn^{2+} при помощи Bi^{3+} или Hg^{2+} с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

Гидролиз солей олова. Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



Выполнение опыта: к анализируемому раствору приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления Sn^{2+} до Sn^{4+}) и слегка нагревают. При наличии в растворе катионов олова, они выпадают в виде белого аморфного осадка.

Анализ катионов пятой аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})

Материалы и оборудование: методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

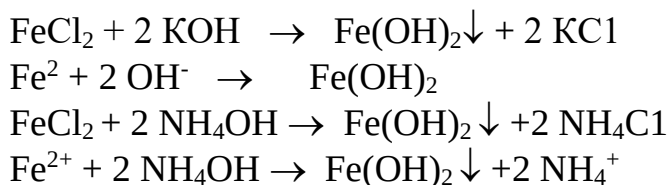
Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы V аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

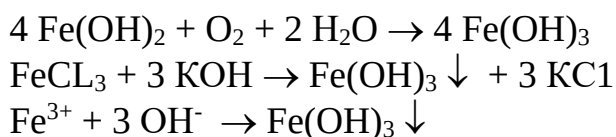
К пятой аналитической группе катионов относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} .

Действие общих групповых реагентов

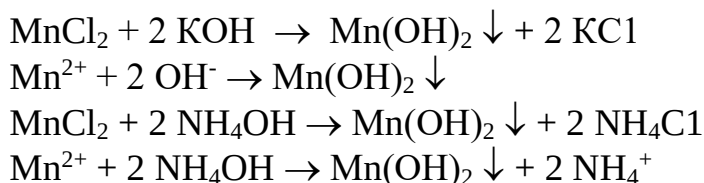
Едкие щелочи и раствор аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:



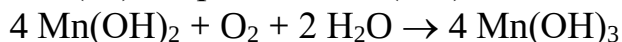
Гидроокись железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до железа (III) гидроксида, вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:



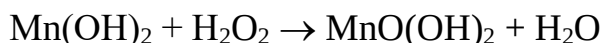
Железа гидроксид (III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.



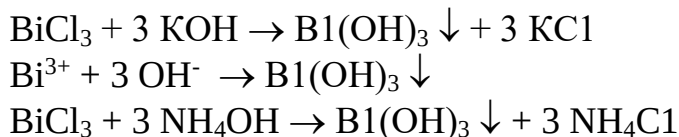
Марганца (II) гидроксид белого цвета, на воздухе окисляется до марганца (III) гидроксида Mn(OH)_3 :

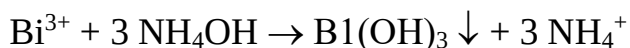


При действии на марганца (II) гидроксид водорода пероксидом и другими окислителями образуется марганца (IV) гидроксид темно-бурого цвета:

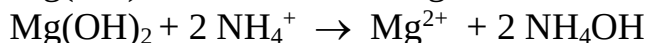
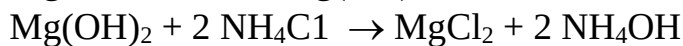
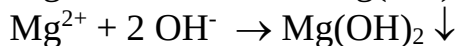
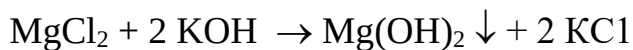


Висмута (III) гидроксид белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется:





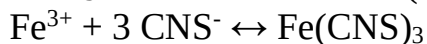
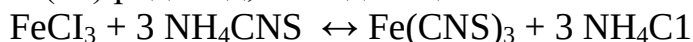
Магния гидроксид белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Его особенностью является способность растворяться в солях аммония, вследствие чего $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:



Выполнение опыта: в пробирки с растворами солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют раствор щелочи. Отмечают цвет выпавших осадков и изучают их растворимость в минеральных кислотах и аммония хлориде. К осадку $\text{Mn}(\text{OH})_2$ добавляют водорода пероксид. Что наблюдается?

Реакции обнаружения катионов железа (III)

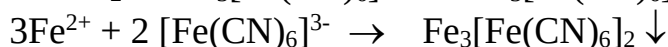
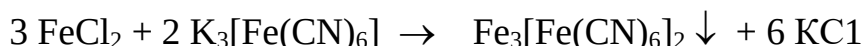
Аммония роданид NH_4CNS или калия KCNS с катионами Fe^{3+} образует железа (III) роданид, обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:



Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

Реакции обнаружения катионов железа (II)

Калия гексацианоферрат железа (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль) образует с катионами Fe^{2+} осадок турнбулевой сини:

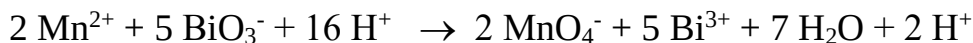
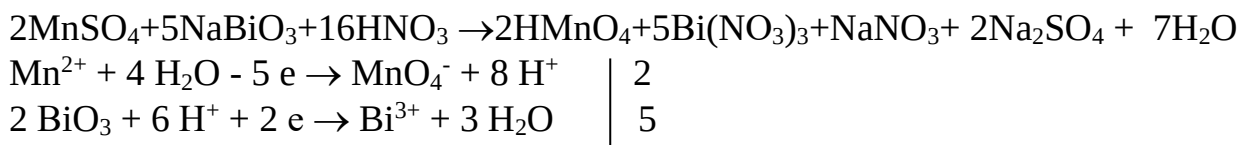


Обнаружению катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} двумя последними реакциями мешают Mn^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

Реакции обнаружения катионов марганца (Mn^{2+})

Наиболее характерной реакцией на Mn^{2+} , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона MnO_4^- , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители (PbO_2 , NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

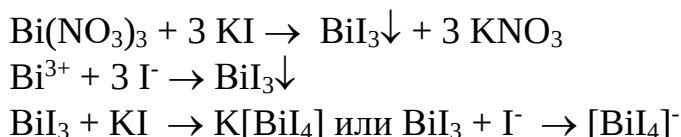
Окисление Mn^{2+} натрия висмутатом протекает по уравнению:



Выполнение опыта: в пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка NaBiO_3 , приливают 5-6 мл 2 н HNO_3 и 1-2 капли исследуемого раствора. При наличии в растворе катионов Mn^{2+} жидкость окрашивается в малиновый цвет.

Реакции обнаружения катионов висмута (Bi^{3+})

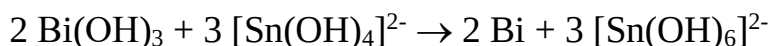
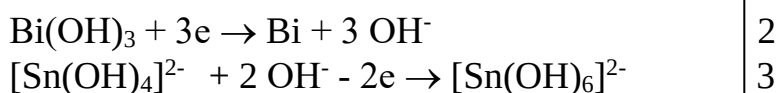
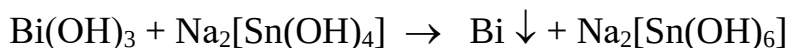
1. Реакция Bi^{3+} с калия иодидом:



При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора KI выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в красновато-желтый цвет. Предельная открываемая концентрация Bi^{3+} этой реакцией равна 50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы Fe^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.

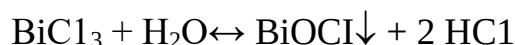
2. Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута.

Выполнение опыта: к свежеприготовленному раствору SnCl_2 приливают KOH или NaOH до растворения образующегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Затем к полученному раствору $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ приливают исследуемый раствор. Образование черного осадка (металлический висмут) указывает на наличие в растворе Bi^{3+} :



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой концентрации в растворе.

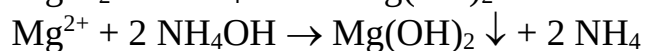
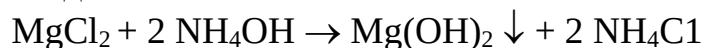
3. Гидролиз солей висмута протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмутила:



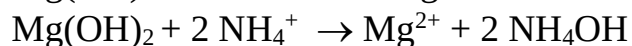
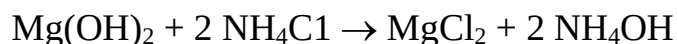
Выполнение опыта: исследуемый раствор в 3-4 раза разбавляется водой. При образовании белого осадка можно сделать вывод о наличии Bi^{3+} . Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100-150 мг/л. Мешают катионы Sn^{2+} Fe^{3+} .

Реакции обнаружения катионов магния (Mg^{2+})

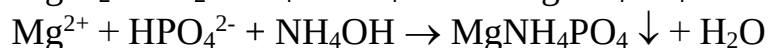
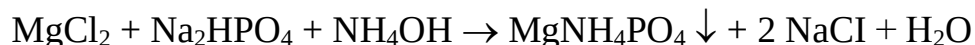
1. *Образование магния-аммония-фосфата $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$.* К раствору соли магния приливают NH_4OH до прекращения образования осадка магния гидроксида:



Затем сюда же приливают раствор NH_4Cl до полного растворения полученного магния гидроксида:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор Na_2HPO_4 . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы MgNH_4PO_4 :



Предельная отбываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})

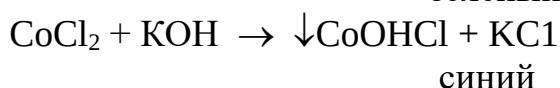
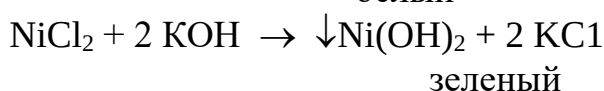
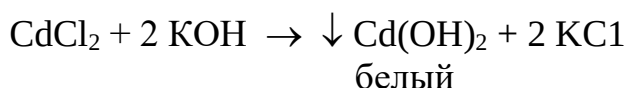
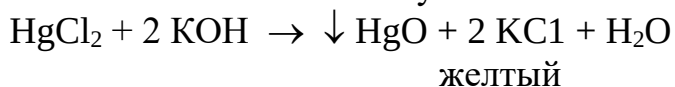
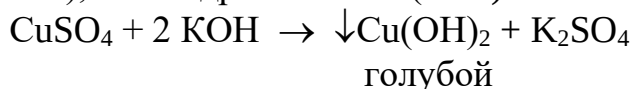
Цель: Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

Задачи: Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы VI аналитической

группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

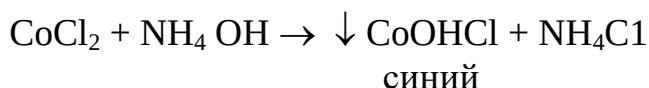
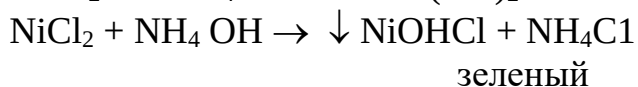
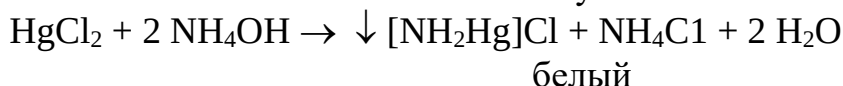
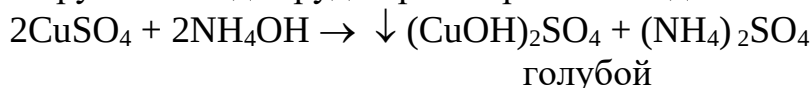
К шестой аналитической группе катионов относятся катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей - аммиакатов.

1. **Едкие щелочи (NaOH , KOH)** со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов (Hg^{2+}), или гидроксидов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}), или гидроксосолей (Co^{2+}):

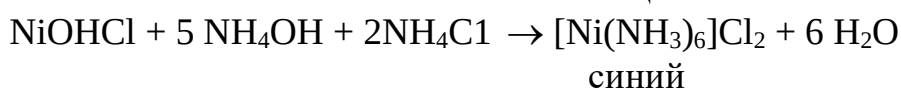
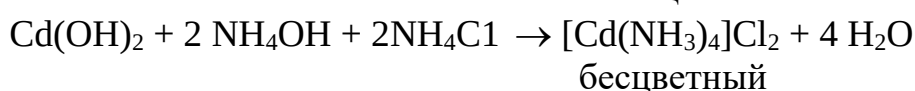
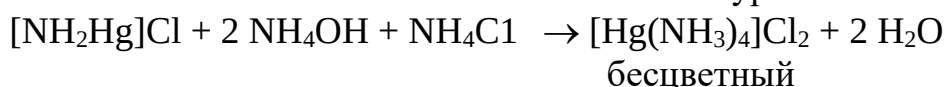
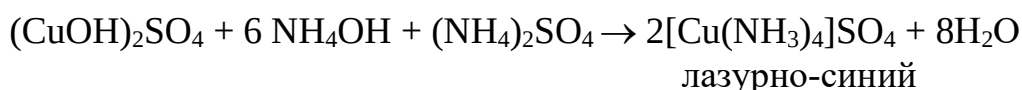


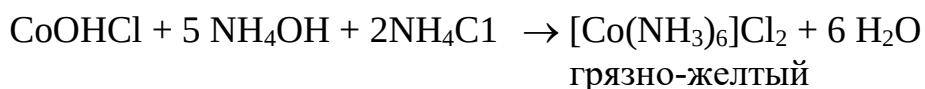
Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и водном растворе аммиака (кроме HgO , который в NH_4OH нерастворим).

2. **Раствор аммиака NH_4OH (не в избытке)** осаждает катионы шестой группы в виде трудно растворимых соединений:



Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:





Образование аммиакатов кадмия, никеля и меди протекает легко: при добавлении небольшого избытка NH_4OH . В отличие от них, меркураммония хлорид $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ превращается в растворимый аммиакат только под воздействием концентрированного NH_4OH , а кобальтата (II) гидроксохлорид - под воздействием избытка концентрированного NH_4OH .

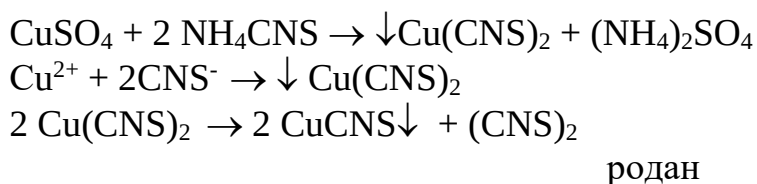
Реакции обнаружения катионов меди (Cu^{2+})

1. Взаимодействие катионов меди с аммиаком.

Как уже отмечалось выше, катионы Cu^{2+} в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ который обладает характерным лазурно-синим цветом. Предельная открываемая концентрация катионов Cu^{2+} этой реакцией равна 10 мг/л.

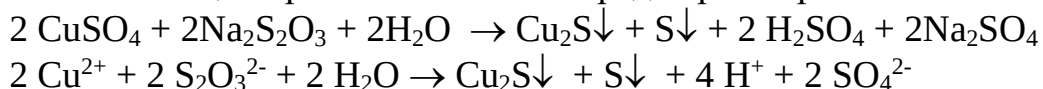
Если в растворе имеется Ni^{2+} в значительной концентрации по сравнению с Cu^{2+} , то окраска аммиаката никеля будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно выделить из раствора.

2. При взаимодействии с аммония роданидом NH_4CNS катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:



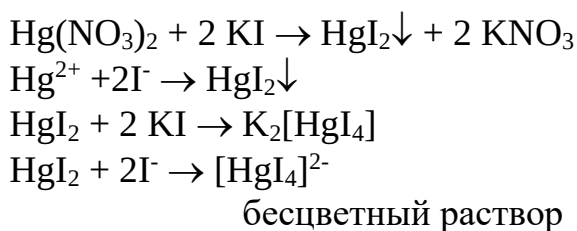
Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию Cu^{2+} этой реакцией.

3. При взаимодействии с натрия тиосульфатом выпадает бурый осадок Cu_2S . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



Реакции обнаружения катионов ртути (II) (Hg^{2+})

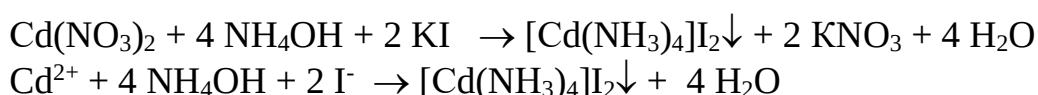
Реагентом на Hg^{2+} является KI, образующий ярко-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке реагента:



Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия Hg^{2+} в присутствии всех катионов любых аналитических групп. Один из таких способов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI , при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо HgI_2 , которое очень быстро исчезает.

Реакции обнаружения катионов кадмия (Cd^{2+})

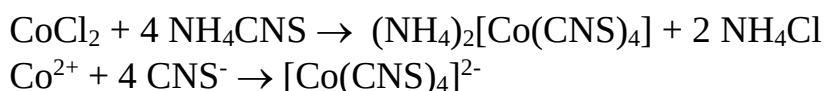
Катионы кадмия с избытком KI и NH_4OH образуют белый осадок комплексной соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$:



Открытию Cd^{2+} этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

Реакции обнаружения катионов кобальта (Co^{2+})

К раствору, содержащему ионы Co^{2+} , приливают избыток концентрированного раствора NH_4CNS и около 0,5 мл амилового спирта и этилового эфира:



После отстаивания раствора на его поверхность всплывает темно-синий спирто-эфирный слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

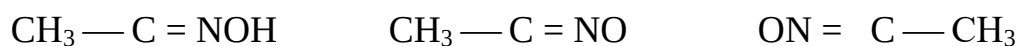
Обнаружению катионов Co^{2+} этой реакцией мешают катионы Fe^{3+} , Bi^{3+} . Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.

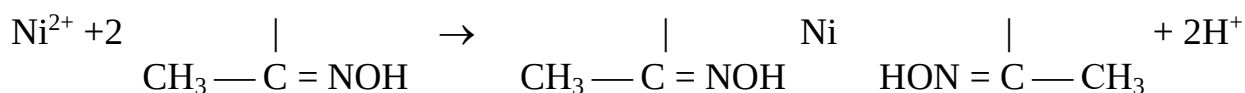
Выполнение опыта: на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора NH_4CNS , 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю NH_4CNS . Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе кобальта, высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

Реакции обнаружения катионов никеля (Ni^{2+})

Специфическим реактивом на катион Ni^{2+} является диметилглиоксим (реактив Л. А. Чутаева).

В результате этой реакции образуется внутриккомплексная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской:





Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

При добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору соли никеля выпадает ало-красный осадок комплексной соли.

Обнаружению катиона Ni^{2+} этой реакцией мешают только катионы Fe^{2+} , которые легко перевести в Fe^{3+} окислением водорода пероксидом. Предельная открываемая концентрация Ni^{2+} диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

Лабораторная работа 3 Методы количественного анализа

Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.

Цель: Сформировать умения и навыки по выполнению гравиметрического анализа и проведению расчетов в весовом методе.

Задачи: Приобрести навыки работы с аналитическими весами, овладеть техникой декантации и фильтрования, познакомиться с техникой проведения озоления, научиться проводить расчеты в гравиметрическом анализе.

Теоретические основы метода: Сущность гравиметрического весового анализа заключается в том, что анализируемое вещество переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо трудно растворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают на аналитических весах. По весу осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента в процентах от навески. Весовым Методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, многие элементы в минералах и т.д.

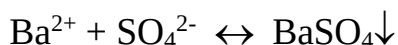
В ходе анализа различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;
2. Взятие навески;
3. Растворение;
4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
5. Фильтрование;
6. Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).
7. Высушивание и прокаливание осадка;

8. Взвешивание;
9. Вычисление результатов анализа.

“Определение содержания бария в хлориде бария”

Навеску образца, содержащего некоторое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяют в воде, осаждают ион бария в виде сульфата BaSO_4 и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению:



Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам; он малорастворим ($\text{PP BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$), устойчив на воздухе, его состав строго соответствует формуле.

В качестве осадителя используют серную кислоту. Сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через порода фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют посуду, прокаливают тигель до постоянной массы.

Взятие навески и ее растворение Получите у лаборанта задачу для определения содержания ионов Ba^{2+} .

Осаждение К полученному раствору хлорида бария прибавьте 5 мл 0,2н раствора HCl , нагревайте на плитке (на асбестовой сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как возможно разбрызгивание и будут потери Ba^{2+}). Параллельно в другом стакане (или колбе) нагревайте до кипения 15 мл 0,2 н. H_2SO_4 . Затем горячий раствор серной кислоты очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливайте к горячему раствору BaCl_2 . Старайтесь не касаться палочкой дна и стенок стакана при перемешивании, так как осадок плотно прилипнет к стеклу. Поэтому, не вынимая палочку из стакана, поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню, дайте им отстояться.

Когда раствор над осадком станет прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения: по стенке стакана прибавьте к раствору 2-3 капли H_2SO_4 . Если не появится муть, то сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В обратном случае еще добавьте в стакан горячего раствора H_2SO_4 , хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Когда полнота осаждения ионов Ba^{2+} будет достигнута, не вынимая палочку, накройте стакан листом бумаги и оставьте на один час для созревания осадка при температуре 60 - 70° С.

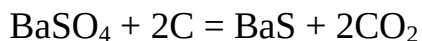
Фильтрование и промывание осадка Возьмите беззольный фильтр "синяя лента", подгоните его к воронке, поместите воронку в кольцо штатива, поставьте под воронку чистый стакан, чтобы конец воронки касался стенки стакана. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте

(сливайте) прозрачную жидкость с осадка на фильтр. (Следует помнить, что прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, надо дать стечь до конца предыдущей). Одновременно приготовьте промывную жидкость. В промывалке в 200-300 мл дистиллированной воды прибавьте 8-10 капель 0,2н H_2SO_4 .

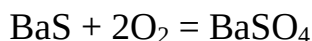
Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 15-20 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой содержимое стакана, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl^- , т.е. пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать осадка AgCl (в присутствии AgNO_3). Отмыв осадок от примесей Cl^- , количественно (без потерь) перенесете его на фильтр. (Это самый ответственный момент в работе). Для этого осадок размешайте в небольшом количестве промывной жидкости. Полученную суспензию осторожно по палочке слейте на фильтр. Обмывая стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости и сливая ее вместе с частицами осадка на фильтр, старайтесь осадок полней перенести на фильтр. В конце все приставшие к стенке стакана частицы осадка снимайте сложенным кусочком беззольного фильтра, передвигая последний внутрь стакана стеклянной палочкой. Другим кусочком фильтра оботрите палочку и поместите оба кусочка на фильтр. Убедившись, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступайте к промыванию осадка на фильтре. Последнее удобнее всего делать с помощью промывалки. Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания нужно направлять не на центр осадка, а на боковую его поверхность, смывая частицы осадка в самый низ фильтра. Как и в случае декантации, новую порцию жидкости можно вливать тогда, когда предыдущая жидкость стекла полностью. На фильтре осадок промойте дистиллированной водой несколько раз до полного удаления ионов SO_4^{2-} . Промывание прекращайте, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать осадок сульфата бария при добавлении хлорида бария.

Высушивание и прокаливание осадка Воронку с осадком накройте листом фильтровальной бумаги и поместите в сушильный шкаф ($t^\circ = 100-150^\circ$). Подсохший фильтр сверните, положите в прокаленный до постоянной массы тигель и поставьте в муфельную печь, прокаливая в ней 30-35 минут. Затем тиглю с осадком дайте остыть в эксикаторе, взвесьте его на аналитических весах. Прокаливание (по 10-15 минут) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



Однако BaS снова окисляется кислородом воздуха:



Вычисления Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал. Форма записи:

1. Постоянная масса тигля
2. Масса тигля с BaSO_4 после первого взвешивания
3. Масса тигля с BaSO_4 после второго взвешивания
4. Постоянная масса тигля с BaSO_4
5. Масса BaSO_4

Для определения бария путем взвешивания BaSO_4 фактор пересчета равен:

$$\phi = \frac{A\text{Ba}^{2+}}{A\text{BaSO}_4} = \frac{137,4}{233,4} = 0,5885$$

$$\alpha\text{Ba}^{2+} = \phi \frac{\text{Ba}^{2+}}{\text{BaSO}_4} \cdot m\text{BaSO}_4$$

Лабораторная работа 4

Титриметрические методы анализа

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Цель: Приобрести навыки работы с мерной посудой; научиться проводить расчеты в титриметрическом анализе; готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и гидроксида натрия определенной концентрации, выполнять аналитические задачи; уметь выбрать метод титриметрического анализа при исследованиях.

Задачи: Сформировать умения и навыки по выполнению анализа растворов кислот, щелочей и гидролизующихся солей методом кислотно-щелочного титрования.

Лабораторная работа № 1

"Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрия тетрабората"

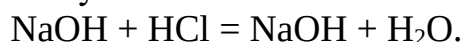
Оборудование: бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, градуированные пипетки, колбы для титрования, воронки.

Реактивы: стандартные растворы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, рабочий раствор HCl , NaOH , исследуемые растворы HCl , уксусной кислоты, индикаторы.

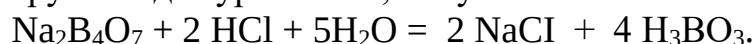
При растворении в воде бура сильно гидролизуеться по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т.к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2) Выбор индикатора: раствор в точке эквивалентности содержит NaCl и свободную H_3BO_3 , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа (см. таблицу).

3) Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрия тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1-2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрия тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Все результаты заносят в таблицу.

Объем раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, мл	Объем раствора HCl, мл	Сн HCl, моль/л	Т (HCl), г/мл
--	---------------------------	-------------------	------------------

10,0			
10,0			
10,0			

г) Объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V(HCl) = \frac{V(1) + V(2) + V(3)}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

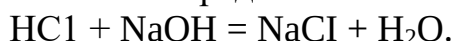
$$C_N(HCl) \times V(HCl) = C_N(Na_2B_4O_7) \times V(Na_2B_4O_7);$$

$$C_N(HCl) = \frac{C_N(Na_2B_4O_7) \times V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)};$$

$$T(HCl) = \frac{C_N(HCl) \times M_{\text{э}}(HCl)}{1000}.$$

"Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты"

В основе определения лежит реакция:



Заполняем бюретки 0,1 н. рабочим раствором HCl. Отмеряем в колбы для титрования пипеткой по 10 мл раствора NaOH, нормальная концентрация которого составляет приблизительно 0,1н., и добавляем по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование ведется до того момента, пока раствор в колбе не обесцветится от одной капли титранта и бледно-розовая окраска не появится снова в течение 30 секунд.

Результаты титрования заносятся в таблицу.

Объем раствора NaOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_N(NaOH)$, моль/л	$T(NaOH)$, г/мл
10,0			
10,0			
10,0			

"Определение массы KOH в исследуемом растворе"

Получите у лаборанта исследуемый раствор KOH в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора KOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_n(\text{KOH})$, моль/л	$T(\text{NaOH})$, г/мл	$m(\text{KOH})$, г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу KOH в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:
 $m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$, где $V = 50$ мл

"Определение массы уксусной кислоты в растворе"

Получите у лаборанта исследуемый раствор CH_3COOH в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором гидроксида натрия. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 секунд. Результаты титрования заносятся в таблицу.

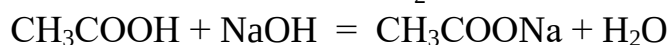
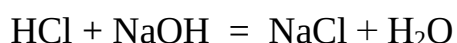
Объем раствора CH_3COOH , мл	Объем раствора NaOH, мл	$C_n(\text{CH}_3\text{COOH})$ Моль/л	$T(\text{CH}_3\text{COOH})$ г/мл	$m(\text{CH}_3\text{COOH})$ г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})$,
где $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50$ мл.

"Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе"

Предлагаемый для анализа раствор является моделью желудочного сока. Желудочный сок также является смесью сильной соляной и слабых органических кислот. Соляная и уксусная кислоты могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием его щелочью. При титровании будут протекать следующие реакции:



Пока в растворе будет присутствовать соляная кислота, рН раствора будет намного меньше 7 (до 3). Точке эквивалентности первой реакции будет соответствовать значение рН около 3. После нейтрализации соляной кислоты произойдет некоторое скачкообразное увеличение рН, а при дальнейшей нейтрализации щелочью будет наблюдаться второй скачок титрования, отвечающий нейтрализации уксусной кислоты. Точке эквивалентности второй реакции будет соответствовать значение рН около 9. Для определения первой и второй точки эквивалентности можно использовать два индикатора, один из которых должен изменять окраску в сильноокислой среде (тимоловый синий, метиловый желтый), а второй- в щелочной (фенолфталеин). Очень удобен в этом случае для использования в качестве индикатора тимоловый синий, имеющий две области перехода. В сильноокислой среде (рН 1,2) окраска его красная; при повышении рН до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до рН 8. При дальнейшем увеличении рН окраска раствора переходит в голубую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 2-3 капли тимолового синего. В качестве титранта используйте рабочий раствор натрия гидроксида. Титруйте исследуемый раствор до того момента, когда от одной капли титранта произойдет изменение окраски индикатора из красной в желтую. Обозначьте этот объем $V_1(\text{NaOH})$ и запишите его значение в таблицу. После этого продолжайте титровать раствор до перехода окраски индикатора из желтой в голубую. Запишите показания бюретки, обозначив объем щелочи, пошедший на титрование смеси соляной и уксусной кислот $V_g(\text{NaOH})$. Таким образом выполняются три параллельных титрования.

Расчёты выполняют при помощи следующих формул:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \times V_{\text{г}}(\text{NaOH})}{10};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \times M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000};$$

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \times 50;$$

$$C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \times (V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH}))}{10};$$

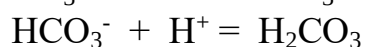
$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \times M_{\text{э}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000};$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \times 50.$$

V исслед р-ра, мл	V ₁ (NaOH), мл	V ₂ (NaOH), мл	m(HCL), г	m (CH ₃ COOH), г
10,0				
10,0				
10,0				

"Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната при их совместном присутствии в растворе"

Растворы щелочей почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Эти вещества могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода:



Точке эквивалентности первой реакции соответствует рН 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствовала щелочь, то при данном значении рН она также почти полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор

кислотой до рН 8,34, одновременно нейтрализуют щелочь и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует рН 4. При этом титрование следует вести с индикатором метиловым оранжевым. На основании изложенного можно заключить, что анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите по 10 мл раствора в колбы для титрования. Добавьте в каждую колбу по 1-2 капли фенолфталеина и титруйте исследуемый раствор рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения окраски (розовое окрашивание не должно появляться вновь в течение 30 секунд). Запишите первое показание бюретки V_1 в таблицу 8. Добавьте в колбу по 1-2 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую. Запишите второе показание бюретки V_2 . После этого вновь заполните бюретку кислотой и титруйте следующие пробы до получения воспроизводимых результатов. Результаты всех титрований запишите в таблицу.

Объем исследуе-мого р-ра, мл	Объем титранта HCL, мл		Масса NaOH, г	Масса Na ₂ CO ₃ , г
	с фенолфталеином	с метиловым оранжевым		
10,0				
10,0				
10,0				

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1), эквивалентен содержащейся и в растворе щелочи и половине всего количества карбоната, т. к. ион CO_3^{2-} при этом присоединяет лишь один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_2 - V_1$), эквивалентен половине имеющегося количества карбоната, т.к. на этой стадии ион HCO_3^- присоединяет второй протон. На реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты $V_3 = 2(V_2 - V_1)$ мл. На нейтрализацию щелочи затрагивается объем кислоты $V_4 = V_2 - V_3$. Рассчитайте V_3 и V_4 по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу.

Вопросы для самоподготовки:

- 1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
- 2 Кривые кислотно-основного титрования.
- 3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

Расчетные задачи:

1. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$). Ответ: 0,1260 г
2. 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе. Ответ: 62,73 г
3. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.
Ответ: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл
4. На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.
Ответ: 0,08299 моль/л, 0,003029 г/мл.

Лабораторная работа № 5 Электрохимические методы

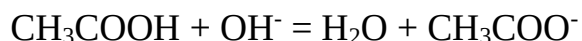
Если составить элемент из электрода с постоянным потенциалом (например, нормального водородного или каломельного электрода) и электрода, опущенного в раствор, где меняется концентрация ионов, то по изменению электродвижущей силы этого элемента можно следить за изменением концентрации ионов в растворе. На этом основан метод потенциометрического титрования, применяющийся в химических количественных исследованиях реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

Потенциометрическое титрование имеет преимущество по сравнению с титрованием в присутствии индикаторов в том случае, когда растворы интенсивно окрашены или в растворе имеются ионы, образующие осадки с вводимыми реактивами или легко меняющие свою валентность

(окисляемые). Кроме того, этот метод допускает титрование до любого желаемого значения pH.

Определение концентрации раствора слабой кислоты и ее константы диссоциации.

Для того чтобы определить концентрацию уксусной кислоты к ее раствору приливают малыми порциями раствор гидроксида натрия с известной концентрацией и после каждого приливания титранта измеряют значение pH. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует появление резкого изменения pH раствора (скачка титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии при построении кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость pH раствора от объема приливаемой щелочи. Из середины скачка титрования (эквивалентная точка) опускают перпендикуляр на ось абсцисс и получают эквивалентный объем титранта.

Из соотношения $V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})$ определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе.

Для определения $K_{\text{дис.}}$ по кривой потенциометрического титрования находят pH раствора, соответствующий добавлению к раствору уксусной кислоты половины эквивалентного объема гидроксида натрия. Для более точного определения $K_{\text{дис.}}$ к раствору уксусной кислоты добавляют половину эквивалентного объема титранта и измеряют значение pH. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50%, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т.е.

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

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

Тогда из уравнения следует, что $K_{\text{дис.}} = [\text{H}^+]$, а $\text{pH} = \text{pK}$ ($\text{pK} = -\lg K$)

Задание 1. Определить концентрацию уксусной кислоты в растворе.

В стакан для титрования с помощью мерного цилиндра на 25 мл отмеряют 20 мл раствора уксусной кислоты. Опускают в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измеряют исходное значение pH.

Измерив исходное значение pH раствора уксусной кислоты, титруют раствор кислоты, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице. После добавления каждой порции титранта, раствор

тщательно перемешивают круговыми движениями (или с помощью мешалки) и измеряют величину рН. Результаты измерений записывают в таблицу. По данным таблицы строят кривую потенциометрического титрования (рис.) По кривой потенциометрического титрования определяют эквивалентный объем щелочи, пошедшей на титрование кислоты, опуская из середины скачка титрования перпендикуляр на ось абсцисс. Концентрацию кислоты рассчитывают по формуле:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где $C(\text{NaOH})$ – концентрация щелочи, моль/л

$V(\text{NaOH})$ - эквивалентный объем щелочи

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$ – объем взятой кислоты

Таблица

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	рН раствора
1.	0	0	
2.	1	1	
3.	2	1	
4.	3	1	
5.	4	1	
6.	5	1	
7.	6	1	
8.	7	1	
9.	8	1	

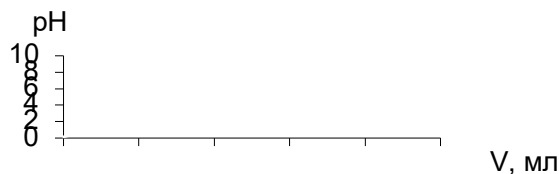


Рис. Кривая потенциометрического титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия

Задание 2. Определить константу диссоциации уксусной кислоты

В стакан с помощью мерного цилиндра на 25 мл отмеряют 20 мл раствора уксусной кислоты и приливают из бюретки половину объема титранта гидроксида натрия, пошедшего на титрование в первом задании для достижения эквивалентной точки. Опускают электроды в раствор и измеряют рК рассчитывают константу диссоциации, пользуясь таблицей антилогарифмов или по пересчетной таблице показателя рН на $[H^+]$.

2.2 Задания к лабораторным работам

Задания к лабораторным работам

Задания к лабораторной работам № 1 «Реакции и процессы, используемые в аналитической химии»

- 1 Почему NH_4^+ рассматривают с группой s-элементов?
- 2 Какое применение находят в медицине и биологической практике соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 3 Какими реакциями обнаруживают K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?
- 4 Как можно обнаружить при совместном присутствии K^+ и NH_4^+ , K^+ и Na^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ ?
- 5 Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ?
- 6 Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?
- 7 Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?
- 8 Как можно обнаружить при совместном присутствии катионы I, II аналитических групп?
- 9 Какими реакциями обнаруживают Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?
- 10 Как обнаружить при совместном присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?
- 11 Можно ли обнаружить Ba^{2+} в присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} реакцией с серной кислотой, с $K_2Cr_2O_7$?
- 12 Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты? $K_s(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
- 13 Какими реакциями обнаруживают Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} ?
- 14 Почему при действии аммония сульфида на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$?
- 15 Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .
- 16 Как отделить а) Mg^{2+} от Mn^{2+} , б) Fe^{3+} от Bi^{3+} ?

- 17 Как обнаружить а) Mg^{2+} в присутствии Fe^{3+} , б) Mn^{2+} в присутствии Fe^{2+} ?
- 18 Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .
- 19 Рассчитайте константу и степень гидролиза в 0,01 М растворе железа (II) хлорида; $K(II)Fe(OH)_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$.
- 20 На чем основана аналитическая классификация анионов?
- 21 Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.
- 22 Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?
- 23 Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?
- 24 Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ при их совместном присутствии?
- 25 Как можно обнаружить Cl^- , Br^- , I^- при их совместном присутствии?
- 26 Как можно обнаружить анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ?

Задания к лабораторной работе № 2 «Методы количественного анализа»

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? По методу отгонки?

2. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде $Mg_2P_2O_7$ или в виде $(NH_4)PO_4 \cdot 12MoO_3$? Сделайте расчет для случая, когда указанная потеря составляет 1 мг весовой формы.

3. Почему кальций осаждают в гравиметрическом анализе действием $(NH_4)_2C_2O_4$, а не $Na_2C_2O_4$? Чем лучше осаждают Ag^+ , раствором NaCl или HCl?

4. Сформулируйте правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Иллюстрируйте его соответствующими формулами для $CaCO_3$.

5. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях коэффициент активности можно считать равным единице?

6. Чему равна $a_{Fe^{3+}}$ и a_{Cl^-} в 0,0083 М растворе $FeCl_3$, если $f_{Fe^{3+}}=0,20$ $f_{Cl^-}=0,80$?

Ответ: $a_{Fe^{3+}}=0,0017$ з-ион/л; $a_{Cl^-}=0,020$ з-ион/л.

6. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л: а) 0,1 М KCl; б) 0,1 М K_2SO_4 ; в) 0,1 М $MgSO_4$; г) 0,1 М $AlCl_3$; д) 0,01 М K_2SO_4 +0,001 М $Al_2(SO_4)_3$?

7. Что такое маскировка? Какое значение она имеет при анализе? От каких факторов зависит возможность маскировки того или иного иона каким-либо маскирующим средством? Какое значение имеет употребление избытка маскирующего средства? В каких случаях величина pH влияет на процессы маскировки? Приведите примеры.

8. Как в большинстве случаев изменяется растворимость осадка с возрастанием избытка осадителя? Всегда ли применимо правило, по которому при осаждении малорастворимых электролитов требуется прибавление полуторного избытка осадителя?

9. Какие цели преследуют созданием определенных условий при осаждении кристаллических осадков? Каковы эти условия? Какую роль при осаждении играет в данном случае степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения?

10. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении? Почему старение осадка выгодно для анализа?

11. Что представляют собой коллоидные растворы и почему приходится предупреждать их образование при анализе? Что такое коагуляция? Чем она вызывается?

12. В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?

13. Что такое соосаждение? Чем оно отличается от обычного (химического) осаждения вместе с данным соединением каких-либо посторонних веществ из раствора? Почему при гравиметрическом анализе приходится предупреждать соосаждение?

14. Какое значение имеет соосаждение для определения очень малых количеств ("следов") различных примесей? В чем заключается сущность осаждения с коллектором?

15. При очень малой концентрации Cu^{2+} -ионов они не осаждаются из раствора при действии H_2S , но если прибавить к раствору какую-либо соль ртути(2) и после этого подействовать сероводородом, то вместе с HgS осаждается и CuS . Какую роль в этом случае играет HgS ?

16. Что такое адсорбция? В чем причина адсорбции? Какие осадки – кристаллические или аморфные – больше адсорбируют на своей поверхности растворенные вещества? Чем это объясняется?

17. Как влияют на адсорбцию: а) температура, б) концентрация адсорбируемых веществ в растворе? В чем проявляется избирательный характер адсорбции? Какие ионы адсорбируются данной кристаллической решеткой лучше других?

18. Зная, что ацетат серебра менее растворим, чем нитрат серебра, укажите, при осаждении какой из этих солей Cl^- -ионом получится более чистый осадок AgCl .

19. В каких случаях приходится прибегать к отделению ионов друг от друга? Почему проведение этой операции при количественном анализе является более трудоемким и сложным, чем при качественном анализе?

20. Укажите важнейшие неорганические осадители, употребляемые при отделении ионов, и приведите примеры их применения. В чем заключаются преимущества органических реагентов перед неорганическими?

21. Что такое внутрикомплексные соли? Приведите примеры. Какие свойства внутрикомплексных солей представляют ценность для анализа?

Изменение каких факторов можно влиять на течение процессов разделения ионов путем осаждения их в виде внутрикомплексных солей?

22. Что такое экстрагирование? Как оно применяется для разделения ионов?

23. Как проводится разделение ионов методами адсорбционной и осадочной хроматографии? В чем сущность ионообменной хроматографии? Как она применяется в количественном анализе?

24. Какие другие методы разделения вам известны?

Задания к лабораторной работе № 3 «Титриметрические методы анализа»

Задача 1. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, (для условия полной нейтрализации) и моляльность раствора серной кислоты, где $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ и $\rho = 1,14 \text{ г/мл}$.
Ответ: $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33 \text{ моль/л}$, $C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,6 \text{ моль/л}$, $C_{\text{м}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,55 \text{ моль/л}$

Задача 2. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30% ($\rho = 1219 \text{ кг/м}^3$) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60 % (2 способа).
Ответ: 19,7 л.

Задача 3. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 38 % ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$) нужно взять для приготовления 1 л 2 н раствора? Определите титр раствора.
Ответ: 161,5 мл; $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$

Задача 4. Для определения содержания бария гидроксида анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 см^3 полученного раствора было затрачено 14,33 см^3 раствора HCl с молярной концентрацией 0,105 моль/л. Вычислите массу бария гидроксида в анализируемом растворе.
Ответ: 2,574 г.

Задача 5. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 мл 0,2000 н раствора NaOH ?
Ответ: 0,166 г.

Задача 6. Для определений общей кислотности желудочного сока 5 мл сока оттитровывали раствором NaOH с концентрацией 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 2,8 мл раствора щелочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока, ммоль/л.
Ответ: 53,2 ммоль/л.

Задача 7. Сколько графов KOH и K_2CO_3 содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование ее раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н раствора HCl ?

Ответ: 0,0446 г K_2CO_3 , 0,1013 г KOH .

Задача 8. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 с фенолфталеином израсходовано 9,46 мл, а с метиловым

оранжевым 24,86 мл 0,1200 н. раствора H_2SO_4 . Сколько граммов Na_2CO_3 и NaHCO_3 содержится в 250 мл раствора?

Ответ: 1,203 г Na_2CO_3 , 0,5989 г NaHCO_3 .

1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

2 Кривые кислотно-основного титрования.

3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

4. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH ? ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$).
Ответ: 0,1260 г

5. 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH . Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе. Ответ: 62,73 г

6. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH . Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH .

Ответ: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл

7. На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl . Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl .

Ответ: 0,08299 моль/л, 0,003029 г/мл.

Задания к лабораторной работе № 4 «Электрохимические методы»

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?

2. Какие вещества в растворе можно определить методом кондуктометрии: а) NaCl ; б) C_6H_6 ; в) H_2SO_4 ; г) CH_3COOH ; д) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; е) NH_4OH ?

3. Какие величины называются удельной и эквивалентной электропроводностями?

4. Какова зависимость электропроводности от: а) природы электролита и растворителя; б) концентрации электролита (сильного, слабого); в) температуры?

5. Какова схема установки для измерения электропроводности (сопротивления) растворов?

6. Какой источник тока применяется в кондуктометрии почему?

7. Что представляет собой ячейка для кондуктометрического титрования?

8. Как и какой целью устанавливают константу ячейки?

9. В чем сущность прямой кондуктометрии?

10. В чем преимущества и недостатки прямой кондуктометрии?

11. Какова особенность кондуктометрического титрования?
12. В чем сущность хронокондуктометрического титрования?
13. Как кондуктометрически оттитровать смесь веществ?
14. В чем сущность высокочастотного титрования и каковы особенности этого метода анализа?
15. Чем обусловлен вид кондуктометрических кривых титрования?
16. Каковы преимущества кондуктометрического титрования перед другими титриметрическими методами?

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету

Вопросы к зачету по аналитической химии для студентов II курса специальности «Биология»

1. Статистическая обработка результатов измерений.
2. Аналитические реакции, их чувствительность, специфичность.
3. Дробный и систематический анализ.
4. Обнаружение на основе образования окрашенных соединений.
5. Константы равновесия реакций различных типов.
6. Активность. Расчет активности электролитов.
7. Закон ионной силы. Предельный закон Дебая-Хюккеля.
8. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Условные константы.
9. Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесия в системах кислота-сопряжённое основание.
10. Константы кислотности и основности.
11. Расчет рН кислот и основание: сильных, слабых, средней силы. Расчет рН электролитов с учетом диссоциации воды.
12. Буферные растворы и их свойства. Буферная ёмкость. Расчет рН буферных растворов. Роль буферных растворов в процессах жизнедеятельности.
13. Теория кислот и оснований Льюиса. Мягкие и жёсткие кислоты и основания.
14. Константа равновесия, её связь со значениями окислительно-восстановительных потенциалов.
15. Направление реакций окисления-восстановления.
16. Комплексные соединения и их характеристики.
17. Ступенчатые (последовательные) и общие константы устойчивости.
18. Использование комплексных соединений для обнаружения, маскирования, разделения и концентрирования.
19. Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.
20. Прямые и косвенные методы определения.
21. Важнейшие неорганические и органические осадители.
22. Условия образования и растворения осадков.
23. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ.
24. Влияние природы растворителя и температуры на растворимость.
25. Условия образования и растворения осадков.

26. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ.
27. Разделение и концентрирование осаждением и соосаждением.
28. Реагенты: групповые, избирательные, специфичные.
29. Осаждение как метод концентрирования.
30. Кислотно – основное титрование.
31. Способы выражения концентраций в растворах в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента.
32. Молярная концентрация. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты.
33. Виды кривых титрования (S-образные, линейные). Скачок титрования. Точка стехиометричности (эквивалентности) и конечная точка титрования.
34. Окислительно – восстановительное титрование.
35. Комплексонометрическое титрование
36. Потенциометрия. Уравнение Нерста и его аналитическое значение. Индикаторные электроды и электроды сравнения в потенциометрии и их классификация.
37. Прямая потенциометрия. Виды и причины отклонений функционирования ионоселективных электродов.
38. Вольтамперометрия. Полярография как одна из разновидностей вольтамперометрии. Схема полярографической установки.
39. Кондуктометрический анализ. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.
40. Оптические методы анализа. Эмиссия и абсорбция электромагнитного излучения веществом и классификация оптических методов анализа. Спектры атомов. Основные и возбужденные электронные состояния атомов.
41. Законы поглощения электромагнитного излучения и способы их выражения. Аналитическое применение закона Бугера – Ламберта – Бера. Величины, характеризующие излучение.
42. Атомно-эмиссионный анализ. Источники атомизации и возбуждения. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения. Количественная зависимость между интенсивностью спектральных линий и концентрацией. Метод эмиссионной спектроскопии пламени.
43. Атомно-абсорбционный анализ. Основы метода, способы получения поглощающего слоя атомов.
44. Хроматография. Принципы метода. Классификация хроматографических методов анализа. Газовая хроматография. Устройство газохроматографической установки и принцип ее действия.

Расчетные задачи:

1. расчет активности ионов (ионной силы и коэффициентов активности)
2. расчет pH растворов различных электролитов (сильная кислота, слабая кислота, сильное основание, слабое основание, слабое основание в присутствии соли, слабая кислота в присутствии соли).
3. Задачи по теме «Произведение растворимости. Растворимость».
4. Задачи по теме «Комплексные соединения»
5. Составление полуреакций окислительно-восстановительных процессов.

3.2 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;

- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине

Категория Аналитическая химическая реакция (выбор)

::001:: Аналитическая химическая реакция - это реакция, сопровождающаяся изменением окраски раствора
определенным аналитическим эффектом за счет образования продукта реакции, обладающего специфическими свойствами
растворением осадка
образованием осадка

::002:: Микрокристаллоскопическая реакция сопровождается образованием кристаллов характерной формы
кристаллического осадка
мелкокристаллического осадка
окрашенных кристаллов

::003:: Селективность аналитической реакции можно повысить добавлением щелочи
применяя химически чистые реактивы
варьируя pH раствора
маскируя мешающие ионы

::004:: Специфические аналитические реакции - это реакции идущие до конца
с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество
с помощью которых можно обнаружить все вещества в данных условиях
комплексобразования
осаждения

::005:: Аналитическими сигналами в качественном анализе являются изменение окраски раствора
образование осадка
точка эквивалентности
исчезновение окраски раствора

::006:: При работе с пробой объемом 0,01 - 0,1 см³ и массой 0,001 - 0,01 г используют
макрометод
ультрамикрометод
микрометод
полумикрометод

::007:: Требования к качественной аналитической химической реакции
наличие аналитического эффекта
полнота протекания
чувствительность
избирательность

::008:: Повысить чувствительность аналитической химической реакции можно
уменьшив концентрацию реагентов
увеличив концентрации реагентов
применяя аналитическое концентрирование
маскированием посторонних ионов

::009:: Для понижения предела обнаружения используют
разбавление растворов
каталитические реакции
реакции на носителях
абсолютное концентрирование

::010:: Аналитическую химическую реакцию можно сделать избирательной путем
уменьшения концентрации реагентов
применения маскирующих агентов
относительного концентрирования
экстракции

Категория «Гравиметрия. Весовой анализ»

::001:: При добавлении в раствор одноименных ионов растворимость малорастворимого соединения:

- а) увеличивается
- б) практически не изменяется
- в) изменяется различным образом в зависимости от природы малорастворимого осадка
- г) изменяется различным образом в зависимости количества добавляемых ионов

::002:: При увеличении pH раствора растворимость малорастворимых гидроксидов металлов:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы металла

::003:: При введении в раствор веществ, образующих устойчивые комплексные соединения с одним из ионов осадка, растворимость осадка:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы вводимого вещества

::004:: Критерии выбора осадителя для гравиметрического анализа:

- а) растворимость осадка должна быть наименьшей
- б) растворимость осадка должна быть наибольшей
- в) реакция осаждения должна быть селективной
- г) в результате осаждения должен образовываться окрашенный осадок

::005:: Кристаллические осадки получают, если осаждение вести из:

- а) концентрированного раствора анализируемого вещества разбавленным раствором осадителя
- б) разбавленного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя
- в) горячего разбавленного раствора анализируемого вещества горячим разбавленным раствором осадителя
- г) концентрированного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя

::006:: Наименьшая растворимость веществ (K_S - произведение растворимости):

- а) AgCl $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- б) CaC_2O_4 $K_S = 1,9 \cdot 10^{-9}$
- в) BaSO_4 $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- г) CaCO_3 $K_S = 4,8 \cdot 10^{-9}$

::007:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наибольшие потери за счет его растворимости будут в случае (K_S - произведение растворимости)

- а) PbSO_4 ; $K_S = 1,6 \cdot 10^{-8}$
- б) PbCl_2 ; $K_S = 1,6 \cdot 10^{-5}$
- в) PbCrO_4 ; $K_S = 1,8 \cdot 10^{-14}$
- г) PbS ; $K_S = 2,5 \cdot 10^{-27}$

::008:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наименьшие потери за счет его растворимости будут в случае (K_S - произведение растворимости)

а) AgCl ; $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$

б) CaC_2O_4 ; $K_S = 2,3 \cdot 10^{-9}$

в) BaSO_4 ; $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$

г) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $K_S = 6,3 \cdot 10^{-38}$

::009:: Соответствие между видом формы осаждения вещества и условиями получения осадка:

Форма осаждения

Условия осаждения

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Кристаллический осадок | а) Действие разбавленным горячим раствором осадителя на концентрированный горячий раствор анализируемого вещества
б) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества |
| 2. Аморфный осадок | в) Действие горячим разбавленным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества
г) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий концентрированный раствор анализируемого вещества |

::010:: Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) иметь точный постоянный стехиометрический состав
- б) иметь интенсивную окраску
- в) иметь возможно большую молекулярную массу
- г) иметь возможно меньшую молекулярную массу

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

ГГУ имени Ф. Скорины

_____ С.А. Хахомов
(подпись)

(дата утверждения)
Регистрационный № УД-
_____/уч.

Модуль «Химия»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для направления специальности
6-05-0511-01 «Биология»

2025 г.

Учебная программа составлена на основе типовой программы, утвержденной 07.07.2014, рег. №ТД-Г.484/тип. и учебного плана ГГУ имени Ф. Скорины специальности 6-05-0511-01 «Биология» регистрационный номер G 6 -0511-01-23/уп от 17.02.2023 г., № G 6 -0511-01-23/ЗФ от 17.02.2023 г.; образовательного стандарта ОСВО 6-05-0511-01-2023, постановление Министерства образования Республики Беларусь от 02.08.2023 №225.

СОСТАВИТЕЛИ:

Хаданович А.В. – доцент кафедры химии ГГУ имени Ф. Скорины, к.х.н.
Макаренко Т.В. – доцент кафедры химии ГГУ имени Ф. Скорины, к.б.н.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии ГГУ имени Ф. Скорины
06. 05. 2024 г. протокол № 10

Научно-методическим советом ГГУ имени Ф. Скорины
_____протокол № ____

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1.1. Актуальность изучения дисциплины

Актуальность и необходимость изучения дисциплины «Аналитическая и физическая химия» модуля государственного компонента «Химия» обусловлена созданием фундамента для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. Важная роль в исследовании современных проблем в области химии и биологии принадлежит аналитической и физической химии. Эти фундаментальные научные дисциплины представлена в учебных программах всех ведущих вузов мира. В данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, смысл основных физических законов, применяемых в химических расчетах, закрепление академических и социально-личностных компетенций. Курс «Аналитическая и физическая химия» раскрывает физический смысл химических процессов, рассматривает химические явления с точки зрения физических законов, учит исследователей видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, дает возможность четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса. Дисциплина предполагает ознакомление с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем, в частности, при изучении биологических объектов; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания химических реакций; в применении законов физической химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Аналитическая и физическая химия» предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов. Ее изучение должно создать фундамент для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. Поэтому в данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, создано представление об основных классах органических неорганических соединений и их химических свойствах. Учебная программа разработана на основе требований к формированию компетенций, сформулированных в учебном плане ГГУ имени Ф. Скорины специальности 6-05-0511-01 «Биология» регистрационный номер G 6 -0511-01-23/уп от 17.02.2023 г., № G 6 -0511-01-23/3Ф от 17.02.2023 г. и образовательного стандарта ОСВО 6-05-0511-01-2023, постановление Министерства образования Республики Беларусь от 02.08.2023 №225.

1.2. Цели и задачи учебной дисциплины

Целью преподавания дисциплины «Аналитической и физической химии» является изучение основных законов и методов аналитической химии, детальное рассмотрение наиболее важных теоретических положений, знакомство с химическими, физико-химическими, физическими методами анализа объектов окружающей среды, применение этих методов в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем, проработка приёмов вычислений по изучаемым методам анализа, ознакомление с внутренней логикой химической науки о строении вещества и природы химической связи, а также закономерностях протекания различных химических процессов;

Основными задачами дисциплины являются:

- анализ взаимодействия различных веществ с окружающей средой их физическое и фармакологическое действие, биологическая роль;
- изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;
- применение теоретических законов физической химии к решению различных теоретических и практических задач, проведение расчетов выхода продуктов химических реакций, использование различных диаграмм для предсказания свойств многокомпонентных материалов;
- расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах;
- формирование умений и навыков по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки;
- формирование умения и навыков проведения химического исследовательского эксперимента.
- изучение основ химической термодинамики, термохимии, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями;
- применение теоретических законов физической химии к решению различных теоретических и практических задач, проведение расчетов выхода продуктов химических реакций, использование различных диаграмм для предсказания свойств многокомпонентных материалов;
- расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах;

- - формирование умений и навыков по качественному выполнению химического эксперимента, анализу полученных данных с учетом современных достижений химической науки;
- - развитие у студентов научно-исследовательских качеств, умение планирования, постановки, выполнения и обобщения экспериментальных исследований по выбранной программе.

1.3 Требования к уровню освоения содержания учебного материала

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить и развить базовые профессиональные компетенции, предусмотренные в учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности 6-05-0511-01 Биология, регистрационный номер Г 6 -0511-01-23/уп от 17.02.2023 г.

БПК-2 Применять основные понятия, законы и теории неорганической и органической химии, физической, коллоидной и аналитической химии, знания структуры, физико-химических свойств и путей метаболизма химических компонентов, входящих в состав живых организмов для решения практических задач профессиональной деятельности.

1.4 Структура содержания учебной дисциплины

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин «Химия», «Математика», «Информатика», «Физика».

1.5 Методы (технологии) обучения

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

Для успешного усвоения содержания учебной дисциплины предполагается использование информационно-коммуникационных технологии (мультимедийные слайд-презентации лекций с дополнением их аудио- и видеоматериалами и др.).

1.6 Организация самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных вариантов в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных расчетных заданий с консультацией преподавателем.

- управляемая самостоятельная работа (УСР) студентов предполагает изучение теоретического материала на основе списка источников литературы, приведенных в данной программе. УСР протекает в форме делового взаимодействия: студент получает учебные задания на самостоятельную проработку отдельных тем или их частей, непосредственные указания, рекомендации об организации и содержании самостоятельной деятельности. Преподаватель выполняет функцию управления через учет, контроль и коррекцию ошибочных действий.

1.7 Диагностика компетенции студента

Для оценки достижений студентов используется следующий диагностический инструментарий (в скобках какие компетенции проверяются):

- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам.

В качестве средств диагностики знаний студентов, в том числе и УСР, предусмотрены:

- опрос во время лабораторных занятий;

- письменная контрольная работа;

- подготовка тематических докладов, рефератов, презентаций по индивидуальным темам и др.;

- использование презентаций, тестирующих программ, электронных энциклопедий;

- выполнение практических задач;

- конспектирование учебной литературы;

Форма обучения – дневная, курс 2, семестр – 3. Общее количество часов – 120 (3 зачетные единицы); аудиторное количество часов – 72, из них: лекции – 34 часа (в том числе управляемая самостоятельная работа – 6 часов), лабораторные занятия – 38 часов. Форма отчетности – зачет 3 семестр.

Форма обучения – заочная, курс 3 семестры – 5, 6. Общее количество часов – 120 (3 зачетные единицы); аудиторное количество часов – 18 из них: лекции 10 часов, лабораторные занятия – 8 часов. Форма отчетности – зачет 6 семестр.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 1 Методологические аспекты

Тема 1.1 Метрологические основы химического анализа

Предмет аналитической химии, её место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии. Основные аналитические проблемы: снижение пределов обнаружения, повышение точности и избирательности, обеспечение экспрессности, следовый анализ и анализ микрообъектов, анализ без разрушения, локально-распределительный анализ (анализ процессов), дистанционный анализ.

Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Макро-, микро- и ультрамикроанализ. Основные этапы развития аналитической химии. Современное состояние и тенденции развития. Научная химико-аналитическая литература. Основные стадии химического анализа. Выбор метода и составление схемы анализа. Аналитический сигнал и помехи. Метрологические требования к результатам измерений. Систематические и случайные погрешности анализа. Правильность и воспроизводимость результатов анализа, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний.

Статистическая обработка результатов измерений. Среднее, дисперсия, стандартное отклонение. Использование метода наименьших квадратов для построения градуировочных графиков. Аттестация средств измерений и аккредитация лабораторий.

Тема 1.2 Методы пробоподготовки основных объектов анализа

Представительность пробы, проба и объект анализа, проба и метод анализа. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ. Основные способы перевода пробы в форму, удобную для анализа.

Объекты окружающей среды: воздух, природные воды (поверхностные, подземные), атмосферные осадки, почвы, донные отложения. Характерные особенности и задачи их анализа.

Тема 1.3 Методы обнаружения и идентификации

Задачи и методы обнаружения и идентификации химических соединений. Аналитические реакции, их чувствительность, специфичность. Дробный и систематический анализ. Микрористаллоскопический анализ, пирохимический анализ. Обнаружение на основе образования окрашенных соединений. Капельный анализ. Анализ растиранием порошков. Экспрессный качественный анализ в заводских и полевых условиях. Примеры практического применения методов обнаружения.

Раздел 2 Реакции и процессы, используемые в аналитической химии

Тема 2.1 Кислотно – основное равновесие

Полнота и скорость протекания реакции как основные предпосылки её аналитического использования. Константы равновесия реакций различных типов. Активность. Расчет активности электролитов. Закон ионной силы. Предельный закон Дебая-Хюккеля. Расширенное уравнение Дебая-Хюккеля. Условные константы. Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесия в системах кислота-сопряжённое основание. Константы кислотности и основности. Нивелирующие и дифференцирующие растворители. Расчет рН кислот и оснований: сильных, слабых, средней силы. Расчет рН электролитов с учетом диссоциации воды. Буферные растворы и их свойства. Буферная ёмкость. Расчет рН буферных растворов. Роль буферных растворов в процессах жизнедеятельности.

Тема 2.2 Равновесие с участием реакций окисления и восстановления

Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе. Расчет потенциала в точке эквивалентности. Расчет констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Роль окислительно-восстановительных процессов в живой и неживой природе.

Тема 2.3 Равновесие с участием реакций комплексообразования

Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Свойства комплексных соединений, имеющих аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть. Роль комплексных соединений при анализе биологических объектов. Константы образования (ступенчатые, общие) комплексных соединений. Влияние комплексообразования на растворимость соединений. Способы повышения чувствительности и селективности анализа с использованием комплексных соединений. Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе для разделения и маскирования, обнаружения и определения ионов металлов.

Тема 2.4 Равновесие осадок – раствор

Растворимость осадков. Взаимосвязь между растворимостью, константой растворимости. Условия образования и растворения осадков. Количественное осаждение осадков. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ. Зависимость растворимости ионных соединений от концентраций общих и посторонних ионов, рН, присутствия комплексообразующих реагентов, окислителей, восстановителей. Практическое значение процессов осаждения-растворения, их роль в анализе.

Раздел 3 Методы разделения и концентрирования

Основные методы разделения и концентрирования, их выбор и оценка, общие принципы. Групповое и индивидуальное концентрирование (разделе-

ние). Реагенты-осадители общего назначения: гидроксиды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, галогениды, сульфаты, хроматы, оксалаты и др. Реагенты: групповые, избирательные, специфичные. Разделение катионов на группы сульфидным, кислотнo-щелочным и аммиачно-фосфатным методами. Групповые реагенты анионов. Осаждение как метод концентрирования. Концентрирование методом соосаждения (неорганические и органические осадители). Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Константа распределения. Константа экстракции. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Примеры разделения биологических объектов методом экстракции.

Раздел 4 Методы количественного анализа

Тема 4.1 Гравиметрический анализ

Сущность гравиметрического анализа и границы его применения. Разновидности гравиметрического анализа: метод осаждения, метод отгонки, метод выделения, термогравиметрия. Погрешности в гравиметрическом анализе. Важнейшие неорганические и органические осадители. Требования к гравиметрической форме. Изменение состава осадка при высушивании и прокаливании. Аналитические весы. Условия получения кристаллических осадков. Виды соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм и др. Старение осадка. Причины загрязнения осадка.

Тема 4.2 Титриметрические методы анализа

Сущность титриметрического анализа, классификация методов. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Определение неорганических и органических соединений. Виды титриметрических определений: прямое и обратное, титрование по замещению. Фиксаналы. Виды кривых титрования (S-образные, линейные). Скачок титрования. Точка стехиометричности (эквивалентности) и конечная точка титрования. Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние концентраций кислот или оснований, температуры, величины констант кислотности или основности на характер кривых титрования. Индикаторы кислотноосновного титрования. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований. Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Индикаторы. Погрешности титрования. Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Влияние растворимости соединений, концентраций определяемых ионов, температуры на характер кривых титрования. Индикаторы. Погрешности титрования.

Комплексометрическое титрование. Способы определения конечной точки титрования. Погрешности титрования. Неорганические и органические реагенты в комплексометрии. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Примеры практического применения комплексометрического титрования. Этилендиаминтетрауксусная кислота

(ЭДТА) и её динатриевая соль как реагенты в комплексометрии. Определение кальция, магния, железа, алюминия в растворах чистых солей и при совместном присутствии.

Раздел 5 Физико-химические методы анализа

Общая характеристика физико-химических и физических методов анализа. Современное состояние. Применение для анализа биологических и медицинских объектов.

Роль физико-химических методов анализа в аналитической химии. Классификация физико-химических методов анализа. Задачи, решаемые с помощью физико-химических методов анализа, определяемые вещества, объекты анализа. Перспективы развития физико-химических методов анализа.

Тема 5.1 Электрохимические методы анализа

Потенциометрия. Уравнение Нерста и его аналитическое значение. Индикаторные электроды и электроды сравнения в потенциометрии и их классификация. Жидкостные и пленочные ионоселективные электроды. Методы и приборы для измерения потенциала в потенциометрии. Прямая потенциометрия. Потенциометрическое титрование. Виды реакций, титранты, индикаторные электроды, определяемые вещества. Область применения потенциометрии, примеры: определение рН, щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов, органических ионов.

Вольтамперометрия. Полярография как одна из разновидностей вольтамперометрии. Вольтамперная кривая и характеристика ее составляющих (остаточный, миграционный, диффузионный и предельно диффузионный токи). Уравнение Ильюковича. Уравнение полярографической волны. Типы электродов, применяемых в вольтамперометрии.

Амперометрическое титрование, его сущность и практическое применение для определения веществ в различных объектах. Виды кривых титрования и их связь с химической и электрохимической реакциями.

Тема 5.2 Оптические методы анализа.

Оптические методы анализа. Эмиссия и абсорбция электромагнитного излучения веществом и классификация оптических методов анализа. Спектры атомов. Спектры молекул. Применение атомарных и молекулярных спектров в аналитической химии. Законы поглощения электромагнитного излучения и способы их выражения. Аналитическое применение закона Бугера-Ламберта-Бера. Величины, характеризующие излучение. Атомно-эмиссионный анализ. Источники атомизации и возбуждения. Примеры применения атомно-эмиссионного анализа для определения металлов первой и второй групп в различных объектах (биологических, медицинских и др.). Атомно-абсорбционный анализ. Основы метода. Молекулярно-абсорбционный анализ. Визуальная фотометрия и ее значение. Фотоэлектроколориметрия. Спектрофотометрия в видимой и УФ-области спектра. Области и примеры применения фотометрического анализа.

Определение металлов и органических веществ в экологии, медицине, сельском хозяйстве, промышленности.

Тема 5.3 Хроматография

Хроматография. Принципы метода. Классификация хроматографических методов анализа. Газовая хроматография. Устройство газо-хроматографической установки и принцип ее действия. Детекторы в газовой хроматографии. Подвижные и неподвижные фазы в газовой хроматографии. Тарелочная теория газо-жидкостной хроматографии. Хроматограмма и методы ее обработки. Качественная и количественная газовая хроматография. Определяемые вещества. Области и примеры применения метода.

*4.2 Перечень рекомендуемой литература» Аналитическая химия»
Основная*

1. Аналитическая химия. Аналитика: В 2 кн. : учеб. пособие для студ. вузов, обучающихся по фармац. и нехимическим спец. / Ю.Я. Харитонов. - М. : Высш. шк., 2003 Кн.1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 614 с.
2. Аналитическая химия. Аналитика: В 2 кн. : учеб. пособие для студ. вузов, обучающихся по фармац. и нехимическим спец. / Ю.Я. Харитонов. - М. : Высш. шк., 2003 Кн.2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - 558 с.
3. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб.пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – 2-е изд., стер. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2018. – 542 с.
4. Гармаш, А.В. Основы аналитической химии. Практическое руководство / А.В. Гармаш, О.В. Моногарова. – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 462 с.
5. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 551 с.

Дополнительная

1. Вершинин, В.И. Аналитическая химия [Текст]: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обуч. по направлению "Педагогическое образование" / В. И. Вершинин и [др.], - М.: Академия, 2011. – 442 с.
2. Хаданович, А.В. Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Химия» (разделы «Физическая и коллоидная химия», «Аналитическая химия») / А.В. Хаданович, Т.В. Макаренко, В.Г. Свириденко [Электронный ресурс] // Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины» – Электрон. дан. и прогр. (10,4 МБ). – Гомель, 2016. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1429> – дата доступа 28.06.16.