

Ю.Х.ХОЛБОВЕВ, И.И.ХАМИДОВ, У.К.АБДУРАХМАНОВ

“АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

1-ЧАСТЬ

Учебное пособие



Андижан – 2019 г.

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ХОЛБОВ ЮСУФЖОН ХАКИМОВИЧ
ХАМИДОВ ИНАМИДДИН ИЛМИДДИНОВИЧ
АБДУРАХМАНОВ УЛУГБЕК КУРГАНБАЕВИЧ**

Область знания – Социальная обеспечения и здравоохранения - 500000

Область образования – Здравоохранения - 510000

“АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

1-ЧАСТЬ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Фармация – 5510500

Профессиональное образование - 5111000

Андижан – 2019

ANNOTASIYA

“Аналитическая химия” o’quv qo’llanmasi farmatsevtika va tibbiyot institutlarining sog’liqni saqlash – 510000 ta’lim sohasidagi Farmatsiya (turlari bo’yicha) – 5510500 va kasbiy ta’lim – 5111000 yo’nalishlari 2-kurs talabalari uchun Namunaviy o’quv rejaning 3.02 blokida joylashgan “Analitik kimyo” fanidan tayyorlangan. O’quv qo’llanmada fizik va kolloid kimyo fanining nazariy asoslari nazariy va amaliy bilimlar, ma’lumotlar tarzida batafsil yoritilgan. Talabalarning olgan bilimlarini nazoratdan o’tkazish maqsadida o’quv qo’llanmada vaziyatli masalalar, savollar va testlar berilgan.

Rasmlar - 10 ta, jadvallar – 2 ta.

АННОТАЦИЯ

В данном учебном пособии для студентов 2 курса Фармации – 5510500 и медико-педагогического – 5111000 направлений в области обучений здравоохранения – 510000 фармацевтических и медицинских ВУЗов, подробно освещается объем теоретических и практических знаний, необходимых для усвоения теоретической основы Аналитической химии, приведенной в 3.02 блоке учебной программы, в процессе обучения на кафедре медицинской химии. С целью определения конечного уровня знаний студентов в учебном пособии приводятся ситуационные задачи, вопросы и тесты.

Рисунков – 10, таблицы - 2.

ANNOTATION

In this study manual for the second-year students of Pharmacy – 5510500 and medical-pedagogic – 5111000 faculties has been prepared by the Sample study plan in “Analytical chemistry” located in the 3.02 block. In the study manual there are theoretical basis of analytical chemistry and practical knowledge, have been highlighted as information for students. In order to examine the knowledge gained by students, the manual contains situational problems, questions and tests.

Number of pictures – 10, number of tables – 2.

“АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

1-ЧАСТЬ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Авторы:

Ю.Х.Холбоев - заведующий кафедрой медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук, доцент;

И.И.Хамидов – доцент кафедры медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук;

У.К.Абдурахманов – старший преподаватель кафедры медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук.

Рецензенты:

М.М.Тожибоев – заведующий кафедрой биологической химии Андижанского государственного медицинского института, доктор химических наук;

Н.Т.Турабов – профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального Университета Узбекистана, доктор химических наук;

**Утвержден на ученом совете АГМИ и предложен на издание
(Протокол № ... от 2019г.)**

Секретарь ученого совета, доцент:

Х.А.Хусанова

Оглавления

I. Аналитическая химия и химический анализ. Краткая история развития аналитической химии. Чувствительность аналитических реакций. Классификация катионов.....	7.
II. Некоторые положения теории растворов, используемых в анализе. Теория активности. Закон действующих масс, его применение и значение в аналитической химии.....	17.
III. Применение закона действующих масс к гетерогенным равновесиям типа "осадок-раствор" и их роль в аналитической химии.....	24.
IV. Протолитическая теория кислот и оснований. Равновесия кислотно-основных и гидролитических реакций.....	31.
V. Гидролиз. Гидролитическое равновесие. Расчёт pH гидролизующихся солей. Амфотерность и ее применение в анализе.....	38.
VI. Применение закона действующих масс к окислительно -восстановительным равновесиям и их роль в аналитической химии.....	42.
VII. Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии...	54.
VIII. Влияние различных факторов на комплексообразования. Типы комплексных соединений, применяемых в анализе.....	63.
IX. Применение органических реагентов в качественном анализе. Методы разделения и концентрирования веществ.....	71.
X. Экстракция и её применение в аналитической химии. Экстракционное равновесие и факторы, влияющие на данное равновесие.....	77
XI. Хроматографические методы, классификация, применение в качественном анализе. Адсорбционная, распределительная хроматография и хроматография в тонких слоях сорбента.....	82.
XII. Количественный анализ. Классификация. Гравиметрический анализ. Подготовка образца к анализу, основные операции гравиметрии.....	91.
XIII. Теория образования осадка. Соосаждение. Виды соосаждения. Роль коллоидных растворов в химическом анализе. Коагуляция и пептизация осадков.....	101.

XIV. Математическое обработка результатов количественного анализа. Оценка доверительного интервала результатов анализа.....	108.
XV. Титриметрический анализ. Основные понятия. Классификация. Требования к реакциям. Кислотно-основное титрование.....	113.
XVI. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория индикаторов. Кривая кислотно-основного титрования, их построение и анализ.....	120.
XVII. Ошибки кислотно-основного титрования, причины возникновения, способы их устранения.	129.
XVIII. Применение кислотно-основного титрования. Алкалиметрия. Ацидиметрия.....	138.
XIX. Окислительно-восстановительное титрование. Требования к реакциям. Классификация методов.....	145.
XX. Вопросы для усвоения курса.....	152.
XXI. Тесты	156.
XXII. Рекомендуемая литература.	166.

I. Аналитическая химия и химический анализ. Краткая история развития аналитической химии. Чувствительность аналитических реакций. Классификация катионов

Предмет аналитической химии

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

По определению академика Золотова Ю.А. «Аналитическая химия – это наука о принципах, методах и средствах определения состава веществ и в известной мере – их химической структуры.

В I части учебника В.Д.Пономарева дана более упрощенная формулировка: Аналитическая химия – это наука о качественном и количественном анализе.

Следует различать понятия «метод» и «методика».

Метод анализа вещества – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. Методика анализа – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе правильность и воспроизводимость результатов анализа.

Классификация методов анализа.

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела:

1. *Качественный химический анализ.*
2. *Количественный химический анализ.*
3. *Инструментальные (физико-химические) методы анализа.*

Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решают задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ – это обнаружения химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ – это определение количественного состава вещества, то есть установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – это методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

В аналитической химии проводят:

Элементный, функциональный, молекулярный, фазовый анализ вещества.

Элементный анализ – это качественный и, чаще всего, количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ – это открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы NH_2 , нитрогруппы NO_2 , карбонильной CO , карбоксильной COOH , гидроксильной OH , нитрильной CN группы и др.

Молекулярный анализ – это открытие (обнаружение) молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества (смеси), то есть выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

Фазовый – это открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

На основе методов аналитической химии осуществляется *фармацевтический анализ* – определение качества лекарств и лекарственных средств, изготавливаемых промышленностью и аптеками.

Фармацевтический анализ включает: *анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств, токсикологический*

анализ (определение содержания токсических веществ) в объектах растительного и животного происхождения, судебно-химический анализ.

Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, то есть методы, описанные и утвержденные обычно на государственном уровне *Фармакопейные статьи* или включенные в *Государственную фармакопею* – сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, норматирующих качество лекарственных средств.

Любая *лекарственная субстанция* (исходное фармакологически активное вещество) и любая лекарственная форма (порошки, таблетки, драже, капсулы, растворы суппозиторий и др.), каждый лекарственный препарат не может быть допущен для практического использования, если для них не разработаны соответствующие методики качественного (определение подлинности) и количественного анализа.

По *величине навески* анализируемой пробы методы анализа подразделяются на *макро-, полумикро-, микро- и субмикроанализ*.

Характеристика методов анализа по величине навески.

Таблица № 1.

Методы анализа	Масса навески, г.	Объем, мл.
Макроанализ (грамм-метод)	1-10	10-100
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0,05-0,5	1-10
Микроанализ (миллиграмм-метод)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-4}$
Ультрамикроанализ (микро-грамм-метод)	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Субмикроанализ (нонограмм-метод)	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$

Классификация методов химического анализа по способу проведения. Сухой и мокрый способ.

Капельный анализ – метод, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности

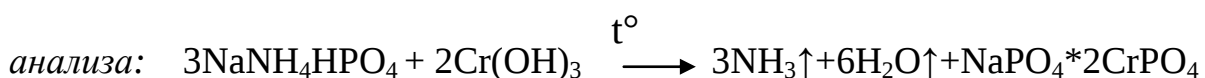
стеклянной, фарфоровой пластинки, на бумаге, иногда пропитанной специальным реагентом, который дает окрашенные продукты.

Качественный химический анализ подразделяется на *дробный* и *систематический*.

Дробный анализ – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.

Систематический анализ – предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона. Существуют различные аналитические классификации катионов по группам – *сульфидная (сероводородная), аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная*. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, их электронном строении.

Сухой способ – проводится растиранием или прокаливанием сухой смеси. Реакции, проводимые в водных растворах, относятся к *мокрым способам*

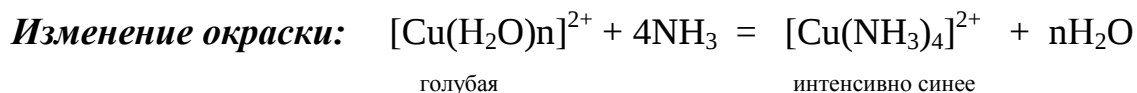
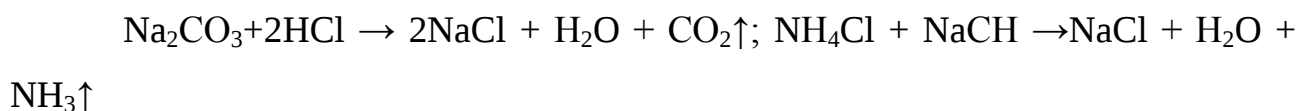


Аналитические признаки веществ и аналитические реакции

Аналитические признаки – это такие свойства анализируемого вещества или продукта взаимодействия с реагентом, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов.

Характерные аналитические признаки – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением (наличие характерных полос поглощения в ИКС и УФ-спектрах).

Аналитическая реакция – химическое превращение анализируемого вещества при действии химического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. Это реакции: – с *выделением газа*



Образование кристаллов характерной формы (микроскопические реакции): Гексагидроксостибат (V) ион образует с ионом Na^+ белый кристалл характерной формы: $\text{Na}^+ + [\text{Sb}(\text{OH})_6] = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Окрашивание пламени газовой горелки. При внесении соединений некоторых металлов в пламя газовой горелки наблюдается окрашивание пламени.

Пример: Литий и стронций окрашивают пламя в карминно-красный, натрий в светло-желтый цвет.

Образование соединений, люминесцирующих в растворах. Так, при взаимодействии лития с 8-оксихинолином или уранилацетатом цинка образуются продукты, люминесцирующие голубым или зеленым свечением.

Краткая история развития аналитической химии

В начальной стадии своего развития аналитическая химия являлась скорее искусством, чем наукой, т.к. при анализе пользовались частными рецептами и приемами, не имеющими теоретического обоснования.

Систематическое научное обоснование аналитических приемов и методов стало разрабатываться со второй половины XVII века и продолжается в наше время. К началу XIX века были открыты многие реакции, лежащие в основе качественного химического анализа.

В XVIII веке крупным русским ученым Ловец открыл новый метод – кристаллоскопический анализ. В 1835 г. французским химиком Гей-Люссаком был предложен объемный метод количественного анализа. Новый этап в развитии аналитической химии открыли работы Д.И. Менделеева (с помощью

периодического закона объяснено, систематизировано огромное количество аналитических реакций). Важную роль в развитии аналитической химии сыграла теория электролитической диссоциации Аррениуса.

В 1871 г. был издан *первый учебник* по аналитической химии профессора Н.А.Меншуткина, в котором впервые аналитическая химия излагается как наука.

Первый научный журнал по аналитической химии – «Журнал аналитической химии» основан в 1862 году в Германии К.Р.Фрезениусом и издается по настоящее время. Позже научные журналы по аналитической химии стали издаваться и в других странах. Периодические издания по аналитической химии публикуются на русском языке – «Журнал аналитической химии» (с 1946 г.), «Заводская лаборатория» (с 1932 г.). Многие вопросы химического фармацевтического анализа рассматриваются в «Химико-фармацевтическом журнале», издаваемом с 1967 г., в журнале «Фармация», основанном в 1952 г., а также в журнале «Кимё ва фармация» Узбекистана.

Типы аналитических реакций и реагентов по их назначению

Аналитические реакции и реагенты по их назначению подразделяются на *специфические, селективные и групповые*.

Специфические реагенты позволяют обнаруживать ион или вещество *в присутствии других*, то есть в сложной смеси. Например, если в растворе присутствует молекулярный йод I_2 (точнее I_3), то при прибавлении свежеприготовленного раствора крахмала раствор окрашивается в синий цвет. Процесс обратимый. Эта реакция широко используется в качественном и количественном анализе. Впервые эту реакцию описал немецкий ученый Штроймейер в 1815 г. Специфическим является действие щелочи на растворы солей аммония, при котором выделяется с присущим только ему знаком, реакция роданид иона на Fe^{+3} и диметил глиоксома на ион никеля, но специфических реакций известно мало.

Селективные реагенты и реакции позволяют обнаружить несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций гораздо больше, чем специфических:



Групповые реагенты и реакции позволяют обнаружить ионы определенной аналитической группы. Например, HCl (и растворимые хлориды) являются групповыми реагентами на группу катионов, состоящую из Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{+2} (H_2SO_4 для Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{2+}).

Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в предельно разбавленном растворе.

Она характеризуется: *предельным разбавлением* V_{lim} , *предельной концентрацией* C_{lim} (или C_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* $V_{\text{m. n.}}$, *пределом обнаружения (открываемый минимум m)*, *показатель чувствительности* pC_{lim} .

Предельное разбавление V_{lim} – максимальный объем раствора, в котором можно однозначно обнаружить один грамм данного вещества (иона). Предельное разбавление выражают в единицах мл/г.

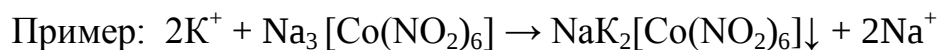


Смысл величины: 1г иона меди содержится даже в 250 литрах воды, можно обнаружить данной реакцией. В растворе, в котором содержится Cu^{+2} меньше, чем 1г Cu в 250 литрах Cu^{+2} , данной реакцией обнаружить невозможно.

Предельная концентрация C_{lim} (C_{min}) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакции, выражается в г/мл.

$$C_{\text{lim}} = 1 / V_{\text{lim}}$$

Иногда предельную концентрацию называют чувствительностью реакций и выражают в мкг/мл.



$C_{lim} = 10^{-5}$ г/мл, если содержание K^+ составляет меньше 10^{-5} г в 1мл анализируемого раствора, то ионов K^+ данной реакцией обнаружить нельзя.

Предел обнаружения (открываемый минимум (в мкг) – это наименьшая масса (в мкг) определяемого вещества, однозначно открываемая данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Все 4 параметра чувствительности взаимосвязаны:

$$m = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = V_{min} \cdot 10^6 / V_{lim}$$

для реакции обнаружения Cu^{+2}

$m = 4 \cdot 10^6 \cdot 0,05 \cdot 10^6 = 0,2$ мкг = 0,2 γ. Это означает, что если масса меди (II), содержащаяся в 0,05 мл предельного разбавленного раствора при концентрации $4 \cdot 10^6$ г/мл меньше 0,2 мкг, то невозможно открыть ион Cu^{+2} указанной аналитической реакцией.

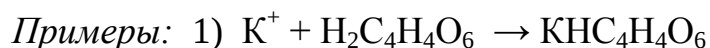
Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pC_{lim} = -\lg C_{lim} = -\lg(1/V_{lim}) = \lg V_{lim}$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум и чем больше предельное разбавление.

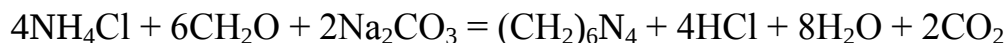
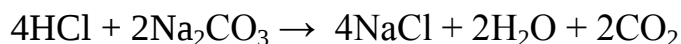
Зависимость направления аналитической реакции от условий протекания реакции

Направления аналитической реакции существенно зависит от условий проведения реакций, таких как температуры, концентрации, среды, агрегатного состояния реагирующих веществ.



Эту реакцию проводят при нейтральной среде протиранием стенки пробирки стеклянной палочкой при охлаждении раствора.

2) Для полного связывания (маскирования) иона NH_4^+ , мешающего обнаружению K^+ , формалином следует нейтрализовать HCl , образовавшуюся в результате реакции:



Классификация реагентов, применяемых в химическом анализе.

В полумикроанализе, где применяются сотые (сантиграммы) доли грамма, существенное значение имеет чистота реагентов.

По степени чистоты различают 6 квалификаций реактивов:

Таблица № 2.

	Квалификация реактива	% содержания примесей
1	Технический	до 1%
2	Очищенный	0,1%
3	Чистый	0,01%
4	Чистый для анализа (ч.д.а.)	0,001%
5	Химически чистый (х.ч.)	0,0001%
6	Особо чистый (О.ч.)	0,00001%

Классификация ионов

Анализ катионов и анионов проводится согласно их классификации. Существуют сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная классификация катионов.

Классическая сульфидная классификация катионов основана на свойствах сульфидов катионов.

1. Сульфидная классификация.

Таблица № 3.

Группы	I	II	III	IV	V
Катионы	K^+ , Na^+ NH_4^+ , Mg^{+2}	Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}	Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2}	Cu^{+2} , Ag^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Bi^{+3} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2}	As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} , Sb^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+5} .
Свойства солей	Сульфиды растворимы в H_2O	Сульфиды растворимы в H_2O	Сульфиды нерастворимы в H_2O , но растворимы в разбавленной кислоте	Сульфиды не растворимы в $(NH_4)_2S$	Сульфиды растворимы в $(NH_4)_2S$
Групповые реагенты	НЕТ	Раствор $(NH_4)_2CO_3$ NH_4OH + NH_4Cl	Раствор $(NH_4)_2S$ $(NH_4OH$ + NH_4Cl)	Раствор H_2S $pH = 0,5$	В присутствии 0,3 м HCl

2. Кисотно-основная классификация основана на различии свойств катионов по их взаимодействию с кислотами и основаниями.

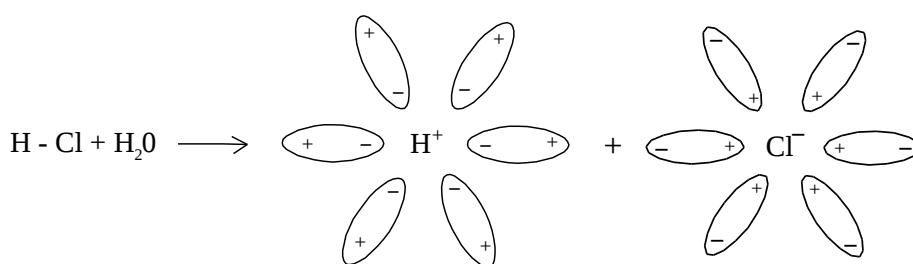
Таблица № 4.

Группы	I	II	III	IV	V	V
Катионы	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Ag^+ , Pb^{+2} , Hg_2^{+2}	Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}	Al^{+3} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Cr^{+3} , Zn^{+2}	Mn^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , Sb^{+3} , Sb^{+5}	Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2}
Свойства солей	Хлориды растворимы в H_2O	Хлориды нерастворимы в H_2O	Сульфиды нерастворимы в H_2O	Гидроксиды амфотерны	Гидроксиды нерастворимы NH_3 и в щелочах	Гидроксиды нерастворимы NH_3
Групповые реагенты	НЕТ	раствор HCl	раствор H_2SO_4	раствор $NaOH$ в присутствии H_2O_2	раствор $NaOH$ или раствор 25% NH_3	раствор аммиака (25%)

II. Некоторые положения теории растворов, используемых в анализе. Теория активности. Закон действующих масс, его применение и значение в аналитической химии

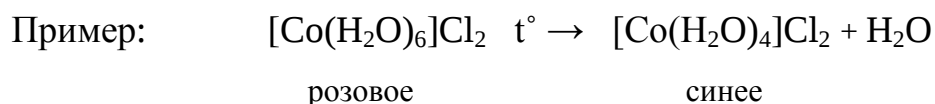
Большинство аналитических реакций проводится мокрым способом, то есть в растворах.

Растворы представляют собой **сложные многокомпонентные системы**, в которых возможны разнообразные взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя. Характер этих взаимодействий зависит от их природы, которые сильно влияют на аналитические свойства растворенного вещества. Механизм растворения зависит от степени ковалентности связи химического соединения. Если это связь полярная, то при взаимодействиях с молекулами полярного растворителя происходит ее дальнейшая поляризация до ионной связи



газ

Такое вещество при растворении распадается на ионы и проводит электрический ток. Если вещество имеет ковалентную связь, то при растворении распадается на молекулы и электрический ток не проводит. Каждый из образовавшихся ионов окружает себя более или менее прочной сольватной оболочкой, состоящей из молекул растворителя. Этот процесс называется сольватацией. Частным случаем сольватации является гидратация, (когда растворителем является вода). Эти ассоциаты, сольваты - называются также сольватокompлексами, т.к. образуются донорно- акцепторные связи, характерные комплексным соединениям.



Классификация растворителей

Растворители классифицируются по трем признакам:

1. Полярности молекул растворителя.
2. Ионизирующим свойствам.
3. Кислотно-основным свойствам.

1. Полярные свойства растворителя характеризуются величиной диэлектрической проницаемости ϵ . Эта величина описывает влияние растворителя на взаимодействие электрических зарядов. По величине ϵ различают:

- а) **Полярные растворители $\epsilon > 30$:** формамид (109), метил формамид (162), H_2O (78);
- б) **Малополярные ϵ от 10-30:** этанол (24) и другие высшие спирты и ацетон (20);
- в) **Неполярные $\epsilon < 10$:** хлороформ (4), уксусная кислота (6.2), бензол (2.3).

2. По ионизирующим действиям делятся на:

- а) **Ионизирующие** - это электро-донорные растворители, молекулы которых имеют неподеленную пару электронов H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$. Эти растворители вызывают ионизацию вещества при его растворении;
- б) **Неионизирующие растворители** (молекулы которых не имеют неподеленную пару электронов) CCl_4 , $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$, бензол и другие. В них не происходит ионизация вещества при растворении.

3. Классификация по кислотно-основным свойствам основана на различном взаимодействии молекул растворителей с протонами.

- а) **Протогенные** - это растворители, доноры протонов, сами они не принимают протоны. К ним относятся все кислоты.
- б) **Протофильные** - растворители акцепторы протонов. Жидкий NH_3 и органические основания, амины, пиридин и т. д.
- в) **Амфипротонные** - растворители, способные как отдавать, так и присоединять протоны:



Донор

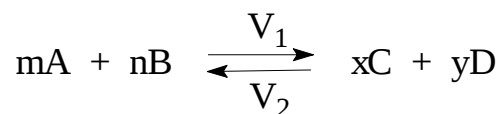


Акцептор

г) **Апротонные** - не являются ни донорами, ни акцепторами протонов CCl_4 , C_6H_6 .

Закон действующих масс (ЗДМ) и его применение в аналитической химии.

Закон действующих масс является одним из основных законов химии, который выражает обобщенный философский вопрос единства и борьбы противоположностей. Описывает взаимосвязь между концентрацией реагирующих веществ и скоростью химической реакции



Сущность закона действующих масс: *Отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов на произведение исходных реагентов – величина постоянная при данной температуре и давлении.*

Скорость химических реакций зависит от концентрации реагирующих веществ: $V_n = V_o \quad R_n[A][B] = R_o[C][D]$

$$V_{\text{пр}} = R_n[A][B] \qquad K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \qquad (1)$$

$$V_{\text{обр}} = R_o[C][D]$$

В момент $V_{\text{обр}} = V_{\text{пр}}$ устанавливается химическое равновесие, которое не статическое, а динамическое (то есть подвижное). Его можно сдвинуть в ту или другую сторону, изменив концентрацию реагентов (принцип Ле-Шателье). По величине константы химического равновесия можно сделать вывод о преобладании прямой или обратной реакции в системе.

При $K > 1$ числитель (произведение концентрации продуктов реакции) больше знаменателя (произведения концентрации исходных реагентов) и следовательно, в этом случае преобладает прямая реакция.

При $K < 1$ преобладает обратная реакция.

При проведении анализа очень важно, чтобы химические реакции проходили до конца и давали количественно полный выход. Используя ЗДМ и принцип Ле-Шателье, можно добиться желаемого эффекта.

Пример: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, используемый для осаждения катионов II группы в воде гидролизуется: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4\text{OH}$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{O}]} = 15.3$$

Значение K велико и свидетельствует о том, что значительная часть карбоната аммония превратилась в гидрокарбонат, гидрокарбонаты катионов II группы ($\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$) растворимы в воде, следовательно, если катионы II группы осаждать водным раствором, осаждение будет не полным. Увеличив концентрацию одного из продуктов в 10 раз, можно сдвинуть реакцию гидролиза назад и добиться полного осаждения II группы.

ЗДМ нашло самое широкое применение в аналитической химии к различным аналитическим реакциям:

1. К реакциям осаждения для предсказания образования осадка;
2. Кислотно-основным равновесиям (для предсказания степени протекания реакции гидролиза и вычисления pH растворов);
3. К реакциям окисления восстановления;
4. К реакциям комплексообразования, в которых ЗДМ позволяет рассчитывать концентрации продуктов реакции и направление аналитических реакций.

Уравнение (I) справедливо только для идеальных, то есть очень разбавленных растворов или растворов слабых электролитов, в которых степень диссоциации не более 10-20% (закон разбавления Оствальда)

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{H}^+$$

$$\alpha = C_1/C_2 \quad C_1 = \alpha \cdot C \quad K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Более концентрированные растворы сильных электролитов этому закону не подчиняются по причине, который изложена далее.

Теория сильных электролитов. Общая и активная концентрация

В концентрированных растворах сильных электролитов имеется большое количество ионов, которые, взаимодействуя между собой, мешают их свободному движению, в результате чего уменьшается подвижность ионов.

Понижение подвижности иона под действием межионных сил ослабляет способность ионов к химическим взаимодействиям. В результате понижения подвижности часть ионов, не смотря на их большую концентрацию электролита, будут находиться в пассивном, недиссоциированном состоянии, и не проявляют свойства, присущие их общей концентрации. В связи с этим введено понятие активности.

Активность и ионная сила

Под **активностью** понимают ту эффективную концентрацию, с которой ион действует в химических реакциях. Очевидно, в сильных электролитах активность (a) всегда меньше общей концентрации $a < c$.

Отношение активности K общей концентрации называется коэффициентом активности $f = a / c$ и $a = c \cdot f$. Поскольку $a < c$, то $f < 1$.

На активность иона влияет не только концентрация данного электролита, но и концентрация всех других электролитов, имеющаяся в данном растворе. Для учета влияния всех ионов на активность введено понятие ионной силы раствора, которое обозначается буквой I и рассчитывается по уравнению:

$$I = \frac{\sum (c \cdot z^2)}{2}$$

c – молярная концентрация ионов; z – заряд ионов (в квадрате).

Ионная сила раствора I - это полусумма произведений концентрации ионов на квадрат их зарядов.

Задача 1. Рассчитать ионную силу смеси растворов CaCl_2 и KCl , концентрация которых в смеси соответственно 0,02 и 0,4 моль/л.

Согласно равенству: $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
0,02 0,02 0,02·2 0,04 0,04 0,04

таким образом: $[Ca^{+}] = 0,02$, $[K^{+}] = 0,04$, $[Cl^{-}] = 2 \cdot 0,02 + 0,04 = 0,08$

$$I = \frac{\sum (c \cdot z^2)}{2} = \frac{(0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 1^2)}{2} = \frac{(0,08 + 0,04 + 0,08)}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1$$

В 1923 г. Дебаем и Хюккелем выведена зависимость f от I .

1) для разбавленных растворов с $I = 0,005 - 0,01$; $-\lg f = 0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$

2) для более концентрированных растворов с $I = 0,01 - 0,2$; $-\lg f = 0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

В очень разбавленных растворах сильных электролитов $< 3\%$ или в растворах слабых электролитов $a \rightarrow c$, а их отношение $a/c \rightarrow 1$, $f \rightarrow 1$. Во всех остальных случаях $f < 1$, $a < c$, понятие активности и вся теория межмолекулярных взаимодействий относится к сильным электролитам и поэтому эта теория называется теорией сильных электролитов. Предложена она в 1923 г. Дебаем и Хюккелем.

С учетом всего сказанного выражения константы равновесия в сильных электролитах $A+B=C+D$ следует писать не концентрацию, а активность ионов

$$K = \frac{a_c \cdot a_d}{a_a \cdot a_b} \quad \text{Это выражение, в отличие от концентрационного выражения}$$

называется термодинамической константой.

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{— концентрационная константа равновесия.}$$

Ионное произведение воды. Шкала pH водных растворов

Вода, как нам известно является очень слабым электролитом, плохо проводит электрический ток $H_2O = H^{+} + OH^{-}$

$$K_{дис} = \frac{[H^{+}][OH^{-}]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$[H_2O]$ — есть молярная концентрация недиссоциированных молекул воды. Молярная концентрация — это число молей в 1 литре. Число молей

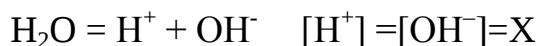
$$\text{рассчитывают отношением: } n = \frac{m}{M} = \frac{1000g}{18g} = 55,56 = [H_2O]$$

$$[H^{+}] \cdot [OH^{-}] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Выражение $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ называется **ионным произведением воды** то есть, *произведение концентрации свободных H^+ и OH^- в чистой дистиллированной воде равно 10^{-14} , величина постоянная.*

Ионная произведения воды (ИПВ) позволяет рассчитывать концентрацию ионов H^+ и OH^- в водных растворах и оценивать среду аналитических реакций.

Рассчитаем концентрацию ионов $[H^+]$ в дистиллированной воде



$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14} = X^2 \quad X = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Следовательно, в дистиллированной воде $[H^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$ среда нейтральная.

Почти все аналитические реакции зависят от среды (то есть наличия H^+ и OH^- больше, чем 10^{-7} г ион/литр.

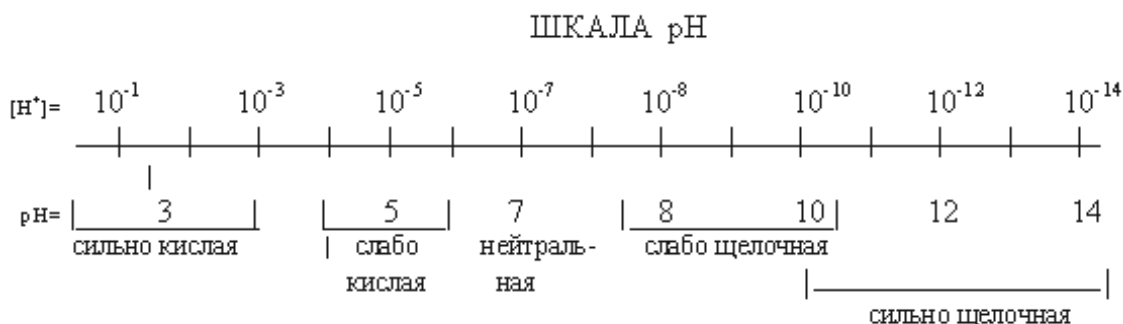
Для удобства эти величины с большими степенями принято выражать в величинах pH. pH – это отрицательный логарифм молярной концентрации ионов водорода $pH = -\lg[H^+]$ для $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$

$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14} \quad pH = -\lg \cdot 10^{-7} = -(-7) \lg \cdot 10^{-7} = -7$$

$$(-) \lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg \cdot 10^{-14} \quad pH + pOH = 14$$

$$-\lg [H^+] + (-\lg [OH^-]) = -\lg \cdot 10^{-14}$$

При увеличении $[H^+] > 10^{-7}$, что равнозначно $pH < 7$, среда становится кислой, а в области $pH > 7$ среда щелочная



Задача: 1) $[H^+] = 2 \cdot 10^{-3}$. Рассчитать pH.

$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = -(\lg 2 + \lg \cdot 10^{-3}) = -(0.3 - 3) = -(-2.7) = 2.7.$$

2) $pH = 10,5$. Рассчитать $[H^+] = ?$.

$$[H^+] = 10^{-10,5} = 10^{-11} \cdot 10^{+0,5} = 3,16 \cdot 10^{-11}$$

$$3) [H^+] = 5 \cdot 10^{-4}, pOH = 4 - \lg 5 = 4 - 0,7 = 3,3. \quad pH = ?.$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,3 = 10,7$$

В аналитических справочниках величины K также приводятся в показателях $K_g CH_3COOH = 1,8 \cdot 10^{-5}$. $pK = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75$.

$$pK = -(-5 + \lg 1,8) = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75.$$

III. Применение закона действующих масс к гетерогенным равновесиям типа "осадок-раствор" и их роль в аналитической химии

Растворимость веществ в воде. Константа растворимости (K_p) и ионное произведение

Растворимость – наибольшая масса вещества, растворимого в 100 см³ воды (г/100 см³) или наибольшее количество молей вещества, растворимого в 1 дм³ (моль/дм³). Гетерогенные системы - это системы, состоящие из двух различных агрегатных фаз (газ-жидкость, жид-твер.тело и т.д.). При выпадении осадка из раствора образуется гетерогенная система, состоящая из жидкой фазы раствора и твердой фазы осадка. Процесс осаждения является обратимым процессом $BaSO_4 \downarrow \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$, то есть существует динамическое (подвижное) равновесие между осадком трудно растворимой соли (электролита) и ее ионами в растворе над осадком. Применив закона действующих масс (ЗДМ) к гетерогенной системе, выводим очень важное для аналитической химии выражение произведения растворимости:

$$K_p = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

$[BaSO_4] = \text{const}$, так как соль очень трудно растворима: $K_p [BaSO_4] = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$

Произведение двух постоянных величин $K_p [\text{BaSO}_4]$ величина постоянная и ее называют **произведением растворимости** или в современной литературе – **константой растворимости сольволиза** и обозначает индексом K_S или ПР.

Понятие константы сольволиза (ПР) относится только к труднорастворимым электролитам, то есть солям, растворимость которых меньше чем 10^{-2} моль/дм³. Значения K_S , рассчитанные для $t^\circ = 20^\circ\text{C}$, приводятся в справочных таблицах. Искать среди них K_S для NaCl так же бессмысленно, как искать константу хорошо диссоциирующей H_2SO_4 , так как NaCl не является осадком H_2SO_4 , как и все минеральные кислоты, является сильным электролитом.

Определение: Константа растворимости – есть произведение концентрации ионов в насыщенном растворе трудно растворимого электролита при комнатной температуре.

В отличие от ионного произведения, которое является произведением исходной, общей, не равновесной концентрации ионов в пересыщенном растворе $\text{ИП} = C_{\text{Ba}}^{+2} \cdot C_{\text{SO}_4}^{-2}$, в K_S входят равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе.

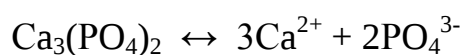
В общем виде для $A_n \cdot B_m \rightarrow nA^{+m} + mB^{n-}$

$\text{ИП} = C_{A^{+m}} \cdot C_{B^{n-}} \quad K_S = [A^{+m}]^n \cdot [B^{n-}]^m$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \quad K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$

ИП – произведение концентрации осаждаемых ионов во всей гетерогенной системе или в ненасыщенном растворе без осадка.

При составлении выражения K_S коэффициент перед ионами уравнения диссоциации выносится в показатель молярной концентрации данного иона. При выражении концентрации через активность формула расчета ПР (или K_S) имеет вид $K_S = a_A^n \cdot a_B^m$. Более строгое определение ПР: *Константа растворимости – произведение активной равновесной молярной концентрации ионов малорастворимого электролита в степенях стехиометрических коэффициентов в пересыщенном растворе при температуре 298°K*. По величине K_S можно рассчитать растворимость в моль/дм³.



$$K_S = [3\text{S}]^3 \cdot [2\text{S}]^2 = 27\text{S}^3 \cdot 4\text{S}^2 = 108\text{S}^5$$

S-растворимость в моль/дм³

В общем виде растворимость

$$S = \sqrt{\frac{K_S \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{3^3 \cdot 2^2}}$$

$$S = P_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{K_S / m^n \cdot n^n}$$

Из уравнения ПР видно, что чем больше концентрация ионов над осадком, тем больше получается. Следовательно, лучше растворимые электролиты одинакового состава имеют большую величину K_S и наоборот. Однако, такое рассуждение неверно при сопоставлении значения K_S осадков разного состава.

Факторы, влияющие на полноту осаждения катиона

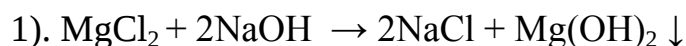
В аналитической химии добиваются наиболее полного осаждения определяемого катиона. Рассмотрим эти факторы.

Природа вещества (а именно, прочность, связи между катионом и анионом) тесно связана с радиусом и поляризуемостью ионов.

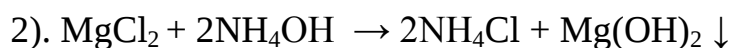
Таблица № 5.

	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
Радиусы катионов в нм	0,104	0,120	0,138
Усиление поляризации электронного облака катиона →			
Растворимость моль/дм ³	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
K_S , ПР	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Природа растворителя и осадителя. а) Трудно растворимые электролиты лучше растворимы в полярных растворителях с большой диэлектрической проницаемостью. б) полнота осаждения существенно зависит от степени ионизации электролита осадителя. Например,



Наблюдается много белого осадка, так как NaOH - сильный электролит, концентрации OH ионов в растворе более, чем достаточно $\text{ИП} > K_S$, следовательно, выпадает много осадка.



NH_4OH - слабое основание, следовательно, в данном случае в растворе имеется небольшое количество OH^- ионов (вследствие слабой диссоциации NH_4OH). По этой причине наблюдается образование небольшого количества осадка в виде мути.

3). В присутствии ионов NH_4^+ образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не наблюдается вообще, так как ионы NH_4^+ , связывая и без того малое количество ионов OH^- в плохо диссоциируемое соединение, подавляют диссоциацию NH_4OH до такой степени, что в растворе практически не остается свободных ионов OH^- , осадок не образуется. Таким образом, $\text{Mg}^{+2} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow$ осадок не образуется, потому что равновесие $\text{NH}_4\text{OH} \leftarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ смещается справа налево из-за избытка ионов аммония $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ и не остается свободных OH^- ионов.

Температура. Как вам известно, понижение ее приводит к ухудшению растворимости твердых веществ. Значения K_S рассчитаны для комнатной температуры.

Влияние концентрации осадителя: pH раствора также влияет на полноту осаждения. 1) Выпадение осадка начинается только при достижении критической концентрации, когда ионное произведение равно значению K_S .

Таким образом:

а) При $\text{ИП} = C_A \cdot C_B < K_S = [A] \cdot [B]$ а) Раствор ненасыщен, осадка нет.

б) При $\text{ИП} = C_A \cdot C_B = K_S = [A] \cdot [B]$ б) Начало образования осадка из

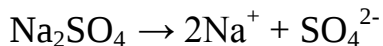
раствора, насыщенного ионами.

в) При $\text{ИП} > K_S$. Раствор перенасыщен ионами А и В. Система становится гетерогенной (раствор-осадок).

Влияние хорошо растворимого электролита с одноименным ионом на полноту осаждения труднорастворимой соли.

Если в насыщенный раствор над осадком BaSO_4 добавить раствор Na_2SO_4 , в котором SO_4^{2-} является одноименным с анионом осадка, можно заметить

образование дополнительного количества осадка (помутнение раствора над осадком)



Следовательно, увеличение концентрации иона одноименного с осадком, сдвигает гетерогенное равновесие справа налево, то есть в сторону образования дополнительного количества осадка. Выпадение осадка будет продолжаться до установления нового химического равновесия, при котором опять же устанавливается равенство $\text{ИП} = K_S$. Однако, при этом концентрация осаждаемого иона в растворе будет значительно меньше, чем в равновесии без участия одноименного иона.

Таким образом, добавление к насыщенному раствору труднорастворимой соли (электролита), хорошо растворимой соли с одноименным ионом приводит к понижению растворимости и без того труднорастворимого электролита. Отсюда следует вывод, что полнота осаждения повышается при введении в раствор избытка осадителя (содержащего одноименный ион).

Факторы, влияющие на растворимость осадка

Повышение температуры, как правило, приводит к улучшению растворимости твердых веществ.

Солевой эффект. Посторонние электролиты увеличивают растворимость осадка. Этот эффект объясняется влиянием ионной силы раствора и называется солевым эффектом. При добавлении в раствор над осадком BaSO_4 посторонних ионов (NH_4Cl , KNO_3 и т.д.) увеличивается ионная сила ($J_c = 1/2 \sum \text{CiZi}^2$), что приводит к снижению активности ионов в растворе, при котором вместо равенства $K_S = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ следует использовать его термодинамическое выражение с учетом активности ионов

$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{отсюда } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{S(\text{BaSO}_4)} / f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

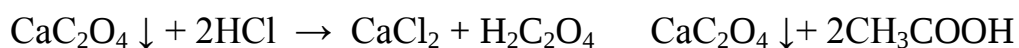
Поскольку величина коэффициентов активности $f = a/c$ всегда меньше единицы, то произведение $f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \ll 1$, $K_S < [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$. Частичное

улучшение растворимости осадка происходит по той причине, что ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , имеющиеся в растворе до прибавления постороннего электролита, в окружении посторонних ионов проявляют меньшую активность. Иными словами, их слипанию и выпадению в осадок мешают посторонние ионы, добавленные в раствор над осадком. Таким образом, при добавлении в гетерогенную систему типа осадок-раствор постороннего электролита, растворимость осадка улучшается вследствие солевого эффекта.

Зависимость растворения от $K_{\text{дисс}}$ продукта растворения осадка.



$CaCO_3$ растворим даже в слабой кислоте (CH_3COOH) по той причине, что при растворении образуется еще более слабый электролит H_2CO_3 , распадающийся на H_2O и CO_2



$$K_d = 1 \cdot 10^{-2} \quad K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_d(H_2C_2O_4) > K_d(H_2CO_3)$$

CaC_2O_4 не растворим в CH_3COOH , так как CH_3COOH является более слабым электролитом, чем продукт растворения $H_2C_2O_4$.

Дробное осаждение

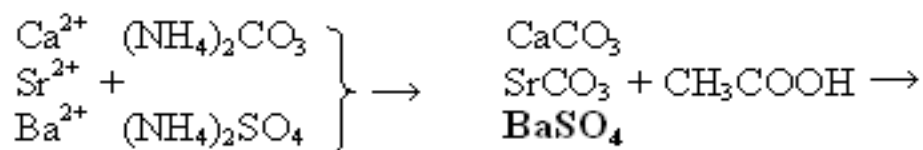
Это последовательное осаждение и разделение катионов, основанное на различии значений K_S их осадков.

Например, Петерсон, исходя из величин K_S сульфатов, карбонатов и оксалатов катионов III группы, предложил следующие способы их разделения:

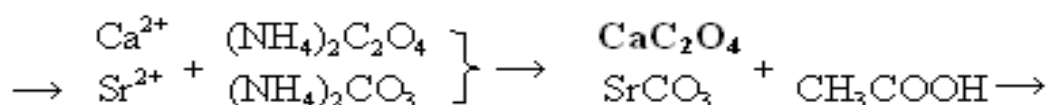
1. Осадить и отделить карбонаты III группы и растворить их в уксусной кислоте.

Величина K_S			
	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$
Ba^{2+}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Sr^{2+}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ca^{2+}	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

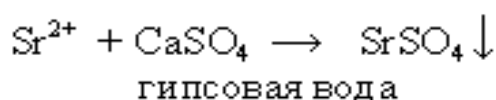
2. К смеси катионов III группы добавить смесь осадителей сульфата и карбоната аммония, разделив осадок от раствора. На осадок действуют уксусной кислотой.



3. К центрифугату, содержащему ионы Ca^{+2} и Sr^{+2} , действуют смесью осадителей ацетата карбоната аммония. К осадку добавляют CH_3COOH .



4. Из центрифугата открывают катион стронция, действуя гипсовой водой.



Заключение: В соответствии с величинами K_S сначала осаждают и разделяют BaSO_4 , затем CaC_2O_4 , в конце Sr^{+2} открывают гипсовой водой.

Перевод одних малорастворимых соединений в другие.

Перевод менее растворимого осадка в более растворимый провести труднее, пример:



$$K_S = 1 \cdot 10^{-10} \quad K_S = 4 \cdot 10^{-9}$$

Для этого используют так называемую содовую вытяжку, то есть обрабатывают BaSO_4 горячим насыщенным раствором Na_2CO_3 несколько раз. При этом вследствие солевого эффекта, то есть частичного улучшения растворимости BaSO_4 , ионы Ba^{+2} переходят в раствор и образуют осадок с карбонат (CO_3^{2-}) ионом BaCO_3 . Из условия образования осадка известно, что исходя из:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_S(\text{BaSO}_4) \quad [\text{Ba}^{2+}] = K_S(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}]$$

Для выпадения осадка BaCO_3 необходимо следующее условие:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{\text{S}}(\text{BaCO}_3) \quad [\text{Ba}^{2+}] > K_{\text{S}}(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}]$$

Подставив выражение $[\text{Ba}^{2+}]$ из первого в последующее уравнение, имеем: $K_{\text{S}}(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{\text{S}}(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}]$ отсюда следует

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{\text{S}}(\text{BaCO}_3) / K_{\text{S}}(\text{BaSO}_4) = 4 \cdot 10^{-10} / 1 \cdot 10^{-10} = 4 \text{ раза}$$

Следовательно, для перевода $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3$ необходим четырех кратный избыток $[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе над осадком BaSO_4 .

Для аналогичного перевода $\text{AgJ} \rightarrow \text{AgCl}$ потребовалось бы $[\text{Cl}^-] / [\text{J}^-] > K_{\text{S}}(\text{AgCl}) / K_{\text{S}}(\text{AgJ}) = 10^{-10} / 10^{-16} = 10^6$ избыток хлорид ионов Cl^- над осадком AgJ более, чем в миллион раз, что практически невозможно осуществить. Следовательно, перевод $\text{AgJ} \rightarrow \text{AgCl}$ невозможен.

Значение K_{S} для анализа

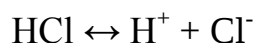
1. С помощью табличных данных K_{S} можно предсказать критическую концентрацию ионов, выше которых происходит их выпадение в осадок.
2. Пользуясь данными K_{S} , можно подобрать условия для перевода одних осадков в другие.
3. Используя величину K_{S} , можно рассчитать растворимость труднорастворимого электролита, то есть концентрацию ионов в насыщенном растворе над осадком.
4. Зная факторы, влияющие на полноту осаждения, можно добиться наиболее полного осаждения анализируемого иона.
5. Зная условия растворения осадка и факторы, влияющие на растворимость, можно прогнозировать растворение и подобрать условия для полного растворения вещества.

IV. Протолитическая теория кислот и оснований. Равновесие в кислотно-основных и гидролитических реакциях.

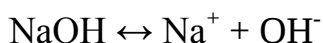
Протолитическая теория кислот и оснований

Классические представления о кислотах и основаниях основаны на теории Аррениуса. По этой теории к кислотам относятся вещества, которые при

диссоциации образуют ионы водорода, а к основаниям относятся те вещества, которые при диссоциации образуют гидроксид ионы



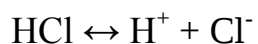
кислота



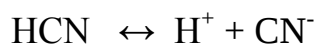
основание

Однако эта теория совершенно не объясняет кислотно-основные свойства почти всех органических веществ. Например, теория Аррениуса не в состоянии объяснить основные свойства аминов и кислотно-основные свойства в неводных растворах (то есть в органических растворителях).

Более общая теория кислот и оснований создана в 1923 г. датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури. Эта теория получила название протолитической теории кислот и оснований, т.к. она основана на отношении веществ к протону, то есть ионам водорода. По этой теории к **кислотам** относятся: вещества, выделяющие при ионизации протоны, а к **основаниям** – вещества, присоединяющие протоны. По отношению к кислотам определение протолитической теории и теории Аррениуса не отличаются.



кислота



кислота

По отношению к основаниям, определение классической и современной теории отличается:

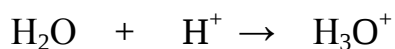
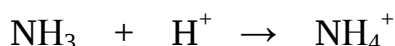
по Аррениусу



основания

основания

по Бренстеду - Лоури



основания

кислота

Согласно протолитической теории, кислотой или основанием могут быть как нейтральные молекулы, так и анионы.

Протолитическая теория вводит понятие *сопряженных кислот и оснований*:



кислота

сопряженная
основания



сопряженная
основания

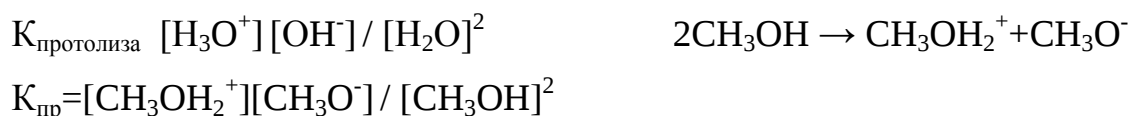
кислота

Заряд сопряженного основания всегда на единицу отрицательнее заряда кислоты. Вещества, способные как к присоединению, так и к отдаче протонов H_2O , HSO_4^- , HCO_3^- называются **амфолитами**.



Реакции, сопровождаемые *переносом протонов*, называют **протолитическими**, а равновесия, возникающие при этом, называют **протолитическими равновесиями**. Важное место в протолитической теории занимает протолиз растворителей (**автопротолиз**).

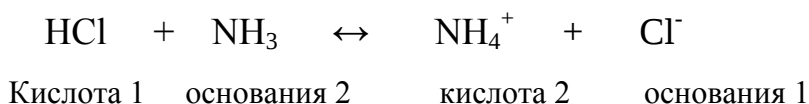
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ при котором одна молекула воды выступает в роли кислоты, выделяя протон, другая – в роли основания, принимая его и образуя новую кислоту – ион гидроксония



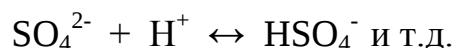
При растворении кислот и оснований в таких растворителях между ними проходит протолитическая реакция $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$

Эти понятия важно учитывать при рассмотрении кислотно-основных реакций в неводных средах.

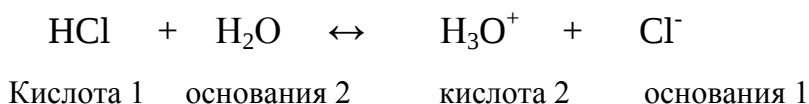
Согласно протолитической теории, взаимодействие кислоты и основания не приводит к образованию соли и воды, как это следует из теории Аррениуса, а приводит к образованию новой кислоты и основания.



Все кислотные остатки по этой теории являются основаниями:



Диссоциация кислоты в воде рассматривается как своеобразная реакция нейтрализации



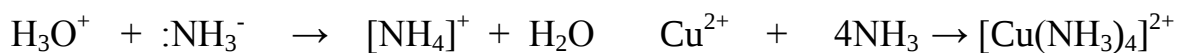
Недостаток теории:

Протолитическая теория не объясняет кислотно-основные свойства соединений, не взаимодействующих с протонами. Пример, самоассоциация диоксида серы $2\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}^{+2} + \text{SO}_3^{-2}$

В связи с этим был создан ряд более общих теорий кислот и оснований, известных под названиями авторов теорий Льюиса и М.И. Усановича.

Электронная теория Льюиса – к *кислотам* относятся вещества, принимающие пару электронов – *электроноакцепторы*. Основаниями являются вещества, отдающие пару электронов – доноры.

Образование донорно-акцепторной связи является, по этой теории, типичной реакцией нейтрализации:



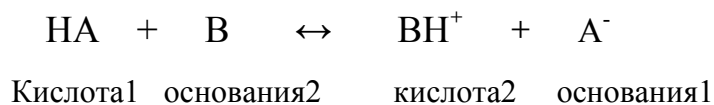
Кислота1 основания2 кислота2 основания1 Кислота основания

Недостаток теории Льюиса заключается в том, что она дает слишком широкое понятие о кислотно-основных равновесиях. С точки зрения этой теории реакции комплексообразования и окисления-восстановления также следует рассматривать как кислотно-основное взаимодействия. Обобщенная теория Михаила Ильича Усановича: – **к кислотам относятся вещества, которые выделяют катионы, одноименные с ионами лиония растворителя; основания – вещества, выделяющие анионы, одноименные с ионами лиата растворителя.**

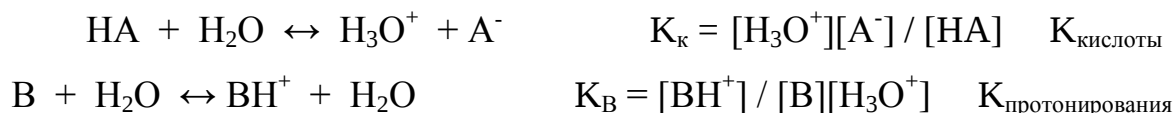
Равновесие в кислотно-основных реакциях (константа протонирования)

Кисотно-основные реакции широко применяются в аналитической химии. Например, существует кислотно-основная классификация катионов, в которой все катионы разделены на шесть групп, в зависимости от их способности к взаимодействию с кислотами и основаниями, образованию кислот и оснований в реакции гидролиза. Реакции нейтрализации также широко применяются в аналитической химии.

Реакции между кислотами и основаниями проходят с участием молекул растворителя, которые играют роль переносчика протонов от кислоты к основанию



Любую кислотно-основную реакцию можно представить в виде двух полуреакций:



Константа равновесия кислотно-основной реакции есть отношение констант кислотности кислоты I (HA) на K кислотности кислоты II (сопряженной с основанием II)

$$K_p = K_{\text{HA}} / K_{\text{BH}^+}$$

Величины констант ионизации кислот и оснований обычно (часто) выражают в показателях, то есть $\text{p}K_A = -\lg K_A$

Пример: $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5 - \lg 1,74 = 5 - 0,24 = 4,76$

$\text{p}K_A$ – характеризует силу кислотности. $\text{p}K_B$ – силу основания. Чем больше численное значение $\text{p}K$, тем меньше диссоциируется данная кислота или основание:

$$\text{p}K_{\text{HF}} = 3,21 \quad \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76 \quad K_{\text{HF}} > K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$\text{p}K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 9,98 \quad \text{p}K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} < \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Прологарифмируем выражение (I) $(-)\lg \cdot K_p = \lg \cdot K_{\text{HA}} - K_{\text{BH}^+} (-)$

$$\text{p}K_p = \text{p}K_A - \text{p}K_{\text{BH}^+}$$

Рассчитаем K_p равновесия реакции

(1)

(2)

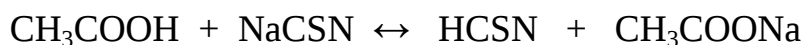


$$\text{p}K_{\text{HA}} = 4,76$$

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = 9,98$$

$$\text{p}K_p = 4,76 - 9,98 = -5,22 \quad K_p = 10^{5,22} \quad K_p \gg 1$$

поэтому реакция идет до конца и быстро



$$pK_p = 4,76 - 0,85 = 3,9$$

$$pK_{CH_3COOH} = 4,76 \quad pK_{CSN} = 0,85 \quad K_p = 10^{-3,9} \quad K \ll 1$$

Реакция не пойдет, она идет в обратном направлении, таким образом, при кислотно-основном взаимодействии *реакция идет в сторону образования более слабой кислоты (электролита)*.

Расчет pH и pOH сильных и слабых кислот и оснований

Сильная кислота $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $[H^+] = C_A$ $pH = pC_A$.

Сильное основание $NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$ $[OH^-] = C_B$

Из ИП воды $[H^+][OH^-] = K_w$ $C_B = K_w/[H^+]$ $[H] = K_w/C_B$

$$[OH^-] = K_w/[H]$$

$$pH = pK_w - pC_B$$

Задача 1. Рассчитайте pH 0,1 м раствора едкого натрия

$$pH = 14,00 - 1 = 13,00$$

Слабая кислота $HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$ $[HCOO^-] = [H^+]$

$$K_{\text{кис.}} = [HCOO^-][H^+]/[HCOOH] = [H]^2/[HCOOH] = [H]^2/C_{\text{кис.}}$$

$$[H] = \sqrt{K_A \cdot C_A} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_A)$$

Задача 2. Рассчитайте pH 0,1 м раствора уксусной кислоты

$$pH \text{ для } 0,01 \text{ м } CH_3COOH \quad pK_A = 4,75$$

$$pH = (4,75 + 2)/2 = 6,75/2 = 3,38$$

Слабое основание $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ $[NH_4^+] = [OH^-]$

$$K_B = [NH_4^+][OH^-]/[NH_4OH] = [OH^-]^2/C_B$$

$$[OH^-]^2 = K_B \cdot C_B \quad \text{Из ИП воды} \quad [OH^-] = K_w/[H^+] \quad K_w^2/[H]^2 = K_B \cdot C_B$$

$$[H]^2 = K_w^2 / K_B \cdot C_B$$

$$[H] = K_w / (K_B \cdot C_B)^{1/2} \quad pH = pK_w - pK_B + C_B/2$$

Задача 4. Рассчитайте pH 0,1 м раствора NH_4OH

$$pH = 14 - (4,76 + 1)/2 = 14 - 2,88 = 11,12$$

Как видно из вышеуказанных формул, расчеты pH растворов слабых кислот и оснований выводится из выражений **констант ионизации** слабых кислот и оснований

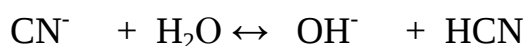
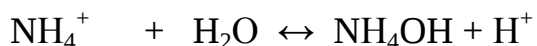
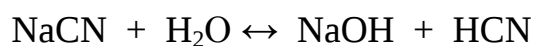
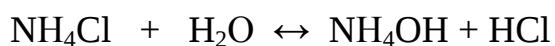


Константа ионизации (или распада на ионы) характеризует прочность соединения, чем прочнее химическое соединения, тем меньше константа его ионизации. Константы ионизации используются для расчета pH растворов слабых кислот и оснований.

Гидролитическое равновесие в растворах солей.

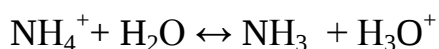
Степень и константа гидролиза

Из курса неорганической химии вам известно, что соли, образованные из слабых кислот и оснований, при растворении в воде взаимодействуют с молекулами растворителя (H_2O) с образованием слабых кислот и оснований. Равновесие, устанавливаемое в таких реакциях гидролиза называется **гидролитическим**.



кислота основания основания кислота

основания кислота основания кислота



Гидролиз продолжается до тех пор, пока произведение концентрации накапливаемых OH^- ионов и ионов H^+ от слабо диссоциируемой кислоты достигает $\text{IP}_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$.

При установившемся, обратимом гидролитическом равновесии в растворе NH_4Cl образуется кислая, а в растворе NaCN – щелочная среда.

Чем меньше константы ионизации продуктов гидролиза, тем в большей степени идет реакция гидролиза. Так например, NaCN гидролизуется в большей степени, чем NH_4Cl , т.к. $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 1 \cdot 10^{-12}$

V. Гидролиз. Гидролитическое равновесие. Расчёт pH гидролизующихся солей. Амфотерность и ее применение в анализе

Гидролиз, гидролитическое равновесие, степень и константа гидролиза.

Разложение солей при растворении в воде с образованием слабого электролита называют гидролизом. Из курса неорганической химии известно, что соли образованные из слабой кислоты или основания гидролизуются образуют слабую кислоту или основание.

Равновесие реакции гидролиза называют гидролитическим равновесием.

Для количественной характеристики реакции гидролиза введены понятия степени и константы гидролиза. Константу гидролитического равновесия называют константой гидролиза.

Отношение количества гидролизированных ионов на общее количество соли называют степенью гидролиза: $h = n_2 / n$ или $h = C_r / C_c$;

где C_r - концентрация гидролизованной соли;

C_c – общая концентрация растворенной соли.

Степень гидролиза выражают в процентах или массовых долях. Её величина повышается с увеличением температуры и разбавлением раствора.

Как правило гидролизуются лишь небольшая часть ионов соли поэтому степень гидролиза меньше $h \ll 1$.

Гидролиз применяется для обнаружения некоторых (Bi^{+3} , Sb^{+3}) катионов, однако случаев она мешает чёткому проявлению аналитического эффекта.

Пример: $Fe^{3+} + NCS^- \rightarrow [FeNCS]^{2+}$ красная окраска ослабляется из-за образования красно-бурого осадка $Fe(OH)_3$: $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+$

Факторы, влияющие на степень гидролиза

1. При разбавлении из-за смещения гидролитического вправо - степень гидролизе увеличивается;
2. При повышении температуры, так же увеличивается степень гидролиза (h);
3. Влияние pH среды.

а) В щелочной среде увеличивается степень гидролиза соли образованной из слабого основания $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ смещение данного гидролитического равновесия обусловлено связыванием ионов H^+ , OH^- ионами щелочной среды и образованием слабого электролита (H_2O).

б) Степень гидролиза соли любой кислоты увеличивается в кислой среде $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$. Из-за связывания гидроксил ионов с протонами кислоты и наоборот в щелочной среде это гидролитическое равновесие смещается влево и гидролиз подавляется.

4. Константа диссоциации продукта гидролиза: – чем меньше константа диссоциации $K_{\text{дисс}}$ (или больше pK) продукта гидролиза, тем быстрее и полнее протекает гидролиз.

Пример: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$; $K_{\text{дисс}}\text{NH}_4\text{OH} > K_{\text{дисс}}\text{HCN}$

$K_{\text{дисс}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

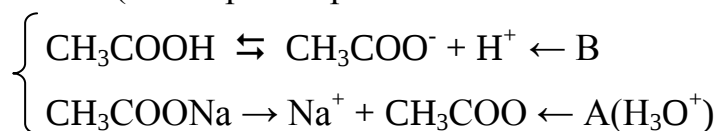
$\text{NaCN} + \text{HOH} = \text{NaOH} + \text{HCN}$; $h\text{NH}_4\text{Cl} < h\text{NaCN}$

$K_{\text{дисс}} = 1 \cdot 10^{-12}$ моль/л;

Протолитическое равновесие в буферных системах. Виды буферных систем и их характеристика

К буферным растворам относятся *растворы веществ, способные сохранять постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или оснований, а так же при разбавлении.*

Существуют кислотные (смесь растворов слабой кислоты и ее соли) и основные (смесь растворов слабого основания и его соли) буферные системы.



При этом образуется анион слабой кислоты и pH раствора почти не изменяется.

Аналогичные явления происходят в основных буферных системах.

Например, в аммиачном буферном растворе pH сохраняется постоянным благодаря связыванию протонов сильной кислоты с нейтральной молекулой аммиака, а основания (В) (ионов гидроксила) с ионом аммония.

Буферным действием (свойством) обладает так же ряд других соединений, например, растворы смеси кислых солей (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4);
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{B} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$; $(\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-})$
 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Буферные системы характеризуют двумя параметрами: значением создаваемого pH и буферной емкостью.

Значение **pH буферного раствора** определяется величиной константы ионизации слабой кислоты или основания буферной системы:

$\begin{cases} \text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \text{MA} \rightarrow \text{M}^+ + \text{A}^- \end{cases}$	$\text{K}_\text{A} = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \text{ при } [\text{HA}] = \text{C}_\text{A} \text{ и } [\text{A}^-] = \text{C}_\text{c}$ будет $[\text{A}] = \text{C}_\text{A}$. Так как, $\text{K}/1 = [\text{H}] * \text{C}_\text{c} / \text{C}_\text{A}$ и $[\text{H}] = \text{K}_\text{A} * \text{C}_\text{A} / \text{C}_\text{c}$ то $\text{pH} = \text{pK}_\text{A} - \lg \text{C}_\text{c} / \text{C}_\text{A}$
--	--

Основные буферные системы

$\begin{cases} \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \end{cases}$	$\text{K}_\text{B} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}]$ умножив на $[\text{H}^+] / [\text{H}^+]$ и зная, что $[\text{NH}_4\text{OH}] = \text{K}_\text{B}$ и $[\text{NH}_4^+] = \text{C}_\text{c}$, получим $\text{K}_\text{B} = \text{C}_\text{c} * \text{K}_\text{w} / \text{C}_\text{B} * [\text{H}^+]$, отсюда: $[\text{H}^+] * \text{K}_\text{B} \text{C}_\text{B} = \text{K}_\text{w} \text{C}_\text{c}$, и $[\text{H}] = \text{K}_\text{w} * \text{C}_\text{c} / \text{K}_\text{B} * \text{C}_\text{B}$ то $\text{pH} = \text{pK}_\text{w} - \text{pK}_\text{B} - \lg \text{C}_\text{c} / \text{C}_\text{B}$
--	---

При равенстве концентраций основания и соли $\text{C}_\text{B} = \text{C}_\text{c}$ $\text{pH}_{\text{буф}} = \text{pK}_\text{w} - \text{pK}_\text{B}$.

Буферная емкость системы описывается количеством молей сильной кислоты или сильного основания, добавление которых изменяет pH одного литра буферного раствора на одну единицу. Буферная емкость раствора возрастает при увеличении концентрации обоих компонентов и уменьшается при разбавлении. Максимальной буферной емкостью обладают растворы, содержащие равные количества обоих компонентов ($\text{C}_\text{K} = \text{C}_\text{c}$), они же имеют наибольшую устойчивость pH.

Буферные системы широко распространены в природе. Например, кровь человека имеет постоянный $\text{pH} = 7,4$; создаваемый специальной буферной

системой крови. Буферные растворы широко применяют в качественном и количественном анализе для создания и поддержания определенного значения pH.

Пример: Ba^{+} отделяют от Sr^{2+} , Ca^{2+} в ацетатной буферной смеси.

Задача 1: Смешаны равные объемы 0,1 м растворы CH_3COOH и CH_3COOK . Рассчитать pH буферной системы.

$$pH = pK_k - \lg 0,05 / 0,05 = 4,75$$

Задача 2: 20 мл 0,1 м NH_4Cl прибавили 10 мл 0,1 м NH_4OH . Рассчитать pH буферной системы. Решение: $C_c = 0,1 \cdot 20 / 30 = 0,07$;

$$C_o = 0,1 \cdot 10 / 30 = 0,033.$$

$$pH = pK_w - pK_o - \lg C_c / C_o = 14 - 4,75 - \lg 0,07 / 0,03 = 9,25 - \lg 2,3 = 9,25 - 0,3 = 8,95$$

Амфотерность и ее применение в анализе. Расчет pH амфолитов

Ряд веществ, в зависимости от условий реакции, проявляют как кислые, так и основные свойства. Вещества, обладающие такими (амфипротными, амфотерными) свойствами, называют амфолитами – H_2O , CH_3OH , $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, анионы кислых солей HCO_3^- , $H_2PO_4^-$.

Если в растворе амфотерного соединения (амфолита) присутствует более сильный донор протонов – сильная кислота, то амфолит проявляет основные свойства, являясь акцептором протонов, в присутствии же сильного акцептора протонов (основания) амфолит отдает свои протоны, ведя себя как кислота. Амфолиты являются слабыми электролитами, обладают слабыми кислотно-основными свойствами.

Конц. ионов водорода в изoeлектрической точке, то есть в точке установления равновесия между двумя формами амфолита рассчитывается по формуле (вывод дан на стр. 62 1 ч. кн. Пономарева).

Расчет pH амфолитов

$$[H^+]_{изо} = K_k K_w / K_o \quad pH_{изо} = X (pK_k + pK_w - pK_o)^{1/2}$$

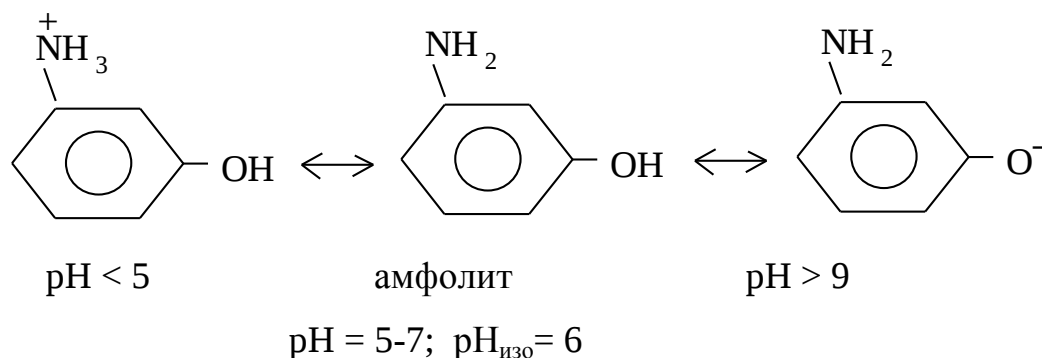
В практике качественного анализа часто возникает необходимость перевода гидроксидов из осадка в раствор AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , $2\text{CrO}_2^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$



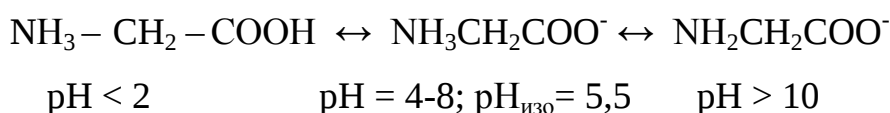
При разделении катионов IV группы используют амфотерность. Катионы V и VI группы выпадают в осадок в виде гидроксидов, а катионы IV группы остаются в растворе в виде гидроксокомплексов.

При постепенном подкислении щелочного раствора сначала выпадает $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pH 6-8, pH=7, а затем при pH 3-5 $\text{pH}_{\text{изо}} = 4$ $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В медицине и фармации большое значение имеет группа органических амфолитов. Например: аминокислоты



Аминокислоты – амфолиты



Величина pH изо описывает условия осаждения органических амфолитов (белков). Что часто используется при их анализе

VI. Применение закона действующих масс к окислительно-восстановительным равновесиям и их роль в аналитической химии

Многие методы химического анализа лекарственных веществ основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций, в которых происходят взаимодействия веществ, сопровождающиеся передачей электронов. Восстановители при этом окисляются, отдавая электроны,

окислители восстанавливаются, принимая их. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Восстановитель при отдаче электронов превращается в свою окисленную норму, окислитель при их приеме – в свою очередь, восстановленную форму.

Например, реакция $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ может быть описана двумя полуреакциями, в которых происходят превращения формы окислителя Fe^{3+} и восстановителя Sn^{+2} :

Sn^{+2} (восстановленная форма) $- 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ окисленная форма (о.ф.)

Fe^{3+} (окисленная форма) $+ e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ восстановленная форма (в.ф.).

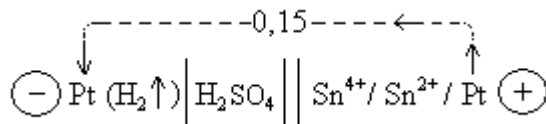
Окисленная форма (о.ф.), принимая электрон, превращается в восстановленную форму (в.ф.). Они составляют одну окислительно-восстановительную редокс-пару. В редокс-паре ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) восстановленная форма Sn^{2+} превращается в окисленную Sn^{4+} , отдавая 2 электрона. В любой окислительно-восстановительной реакции участвует не менее двух редокс-пар, то есть, не менее одного окислителя и не менее одного восстановителя. В вышеприведенной реакции Fe^{3+} и Sn^{2+} являются, соответственно, сильным окислителем и восстановителем. Из них образуется более слабый окислитель Sn^{4+} и восстановитель Fe^{2+} . Здесь наблюдается аналогия с кислотно-основными реакциями, при которых образуются более слабые по сравнению с исходными кислоты и основания.

Возможность прохождения окислительно-восстановительной реакции определяется химической активностью редокс-пары, участвующей в ней. Химическая активность редокс-пары характеризуется величиной стандартного (нормального) окислительно-восстановительного потенциала (редокс потенциала) E^0 .

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пар, содержащих растворимые формы – это разность потенциалов, возникающая между стандартным водородным и неактивным электродом, опущенным в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму

одной редокс-пары (при 25⁰С и активность компонентов пары, равных 1 моль/дм³).

Например, для определения потенциала пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ составляет гальванический элемент



потенциал пары $E^0 \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = -0,156$ вольт

Стандартные потенциалы определены для многих редокс-пар, некоторые из них приведены в таблице. При увеличении алгебраической величины $-E^0$ увеличивается сила окислителя и, соответственно, уменьшается сила восстановителя. В каждой паре наблюдается сочетание более сильного окислителя с менее сильным восстановителем и, наоборот, более сильного восстановителя с менее сильным окислителем. Так, в редокс паре $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ с потенциалами +1,51 и +1,33 в соответственно MnO_4^- более сильный окислитель, чем CrO_4^{2-} , а Cr^{3+} более сильный восстановитель, чем Mn^{+2} .

Для демонстрации относительной силы окислительно-восстановительных свойств проведем 3 опыта. В три пробирки налиты 3 окислителя: растворы перманганат калия, дихромат калия и сульфата железа (III). Для создания кислой среды нальем равные количества растворов серной кислоты и прибавим раствор йодида калия. Появление красно-бурой окраски указывает на выделение молекулярного йода, в результате окисления йодид иона, до молекулярного иона. В следующие 3 пробирки, содержащие те же окислители, наливаем раствор другого восстановителя бромид калия. При этом окраска от молекулярного брома наблюдается только в первых двух пробирках, а в третьей пробирке окраска брома не наблюдается. Следовательно, реакция не пошла. В следующие 3 пробирки с теми же окислителями добавим раствор хлорида калия. Выделение пузырьков газообразного хлора наблюдается только в первой пробирке.

Результаты проведенного опыта объяснимы при сопоставлении величин стандартных редокс-потенциалов. Ион перманганата является наиболее сильным среди взятых окислителей

$$E^0_{\text{KMnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 > E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 > E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77$$

Поэтому перманганат ион окисляет все галогенид ионы.

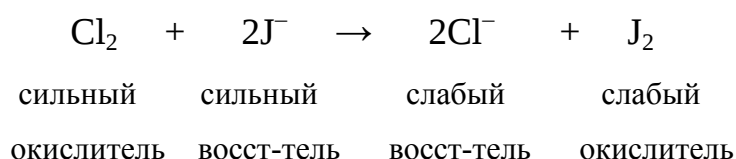
Аналогичным образом наиболее сильный: восстановитель йодид ион реагирует со всеми выбранными окислителями, окисляясь до молекулярного йода.

$$E^0_{\text{J}_2 / 2\text{J}^-} = 0,54 < E^0_{\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-} = 1,09 < E^0_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} = 1,36$$

Следует отметить, что в числителе дробного индекса стандартного потенциала всегда приводится окисленная форма, а в знаменателе восстановленная форма. Редокс-пары представляют собой сопряженные между собой окислитель и восстановитель. Каждый окислитель, восстанавливаясь, превращается в сопряженный с ним восстановитель.

Сравнивая величины E^0 редокс-пар можно определить принципиальную возможность протекания окислительно-восстановительной реакции по правилу: **Окисленная форма редокс-пары с большей величиной стандартного потенциала окисляет восстановленную форму редокс-пары с меньшим значением E^0 и наоборот.**

Пример: $E^0_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} = 1,36 > E^0_{\text{J}_2 / 2\text{J}^-} = 0,54$. Из сопоставления следует, что хлор окисляет йодид ион.



Предсказание направления протекания реакции окисления-восстановления

Направление протекания реакции зависит от знака электродвижущей силы $\mathcal{E}^0 = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$

Если ЭДС больше нуля, протекает прямая реакция, если ЭДС меньше нуля, реакция идет в обратную сторону. В случае взаимодействия Fe и Cu^{2+} $E^0_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} = -0,44$; $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$; ЭДС= $+0,34 - (-0,44) = +0,78$. Чем больше величина ЭДС, тем энергичнее протекают взаимодействия. Однако есть исключения, поскольку скорость реакции зависит также от ряда других факторов. Например, ЭДС реакции взаимодействия щавелевой кислоты с перманганатом калия в кислой среде составляет

ЭДС = $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,51 - (-0,49) = 2$ вольт а в реакции хлорида железа (III) и йодида калия:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,77 - (0,54) = 0,23 \text{ вольт}$$

Последняя протекает мгновенно, а первая имеет небольшую скорость, даже при нагревании. Такое различие в скоростях зависит от различного состояния элементов, изменяющих степень окисления. Марганец и углерод входят в состав сложных ионов, а ион железа (III) и йодид ион являются простыми ионами.

Различают стандартный и равновесный редокс потенциалы. **Стандартный потенциал** - это потенциал, измеренный по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода в ниже следующих условиях: 1) концентрации окислителя и восстановителя равны между собой; 2) концентрация, точнее активность иона водорода равна 1 моль/дм, то есть pH=0. **Редокс потенциалы** для остальных случаев, не отвечающих стандартным условиям (то есть [окс]=восстановитель=1 моль), называются **равновесным потенциалом** и рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a^{\text{B}}_{\text{окс}}}{a^{\text{C}}_{\text{восст.}}}$$

Где: E^0 – стандартный редокс потенциал,

F – постоянная Фарадея, $F = 9,65 \cdot 10^4$ кулон.

R – молярная газовая постоянная $R = 8,3$ Дж/моль,

T – абсолютная температура,

n – число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления;

$a_{\text{восст}}$ и $a_{\text{окис}}$ — активность восстановительной и окисленной формы для данной редокспары;

(с, в) — коэффициенты в уравнении полуреакции.

Подставив в уравнение Нерста значения F и R (для 20°C) и преобразовав натуральный логарифм в десятичный, получим:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{окс}}^b / a_{\text{восст}}^c.$$

При $a_{\text{окс}}^b = a_{\text{восст}}^c$ данное выражение преобразуется в $E = E^0$, равновесный окис/восст. потенциал системы при этом равен стандартному. В этом случае, когда одна из форм является твердой или газообразной, в уравнение подставляют только значение активности формы, находящийся в жидкой фазе. Например, для пар $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$; $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ уравнение Нерста имеет вид

$$E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Fe}^{+2}} \quad E = E^0 - 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Cl}_2}$$

Знак (+) или (–), стоящий после E^0 , определяется принятием (+) или отдачей (–) электронов в процессе окисления-восстановления. Если при переходе одной формы в другую (одной и той же редокс-пары) принимают участие ионы или молекулы воды (при наличии у одной из форм атомов кислорода), то их также вводят в состав форм окисленной и восстановленной формы. Окончательный состав форм устанавливают после составления электронно-ионных уравнений процессов окисления или восстановления.



$$\text{тогда } E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

Концентрация воды считается постоянной и ее не вводят в формулу расчета потенциала. Обычно вместо активности используют значения концентрации, поскольку коэффициенты активности обеих форм близки и они взаимно сокращаются. Таким образом, для предсказания направления реакции необходимо вычислить величину ЭДС по разности $E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0$.

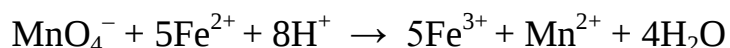
Знак ЭДС однозначно указывает на возможность направления данной реакции в предсказуемом направлении, а ее величина ЭДС, большая, чем 0,4, указывает на вероятность протекания реакции с достаточно большой скоростью. Для предсказания направления протекания реакции необходимо

сравнивать величины стандарт потенциалов, редокс-пар и надо помнить, что *окисленная форма редокс-пары с большим алгебраическим значением E° всегда окисляет воспт. форму редокс-пары с меньшим E° .*

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Как следует из выше изложенного, вероятность направления реакции окисления-восстановления существенно зависит от величины ЭДС. Глубина и полнота протекания химических реакций, в свою очередь, определяется константой равновесия данной химической реакции. Следовательно, величина константы равновесия реакций должна определяться стандартными потенциалами окислителя и восстановителя.

Выведем уравнением связывающие константу реакции с величинами стандартных потенциалов редокс-пар, участвующих в данной реакции на следующем конкретном примере



Применив закон действующих масс:

$$K_p = [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8$$

Равновесные редокс потенциалы:

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,059/5 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059/1 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

По мере протекания реакции слева направо концентрация перманганат ионов будет уменьшаться пропорционально увеличению концентрации ионов марганца, что приводит к уменьшению равновесного потенциала редокс-пары. Равновесный потенциал редокс-пары ионов железа наоборот увеличивается, так как с течением реакции увеличивается концентрация окисленной формы железа (III) и уменьшается концентрация ионов железа (II).

В момент наступления химического равновесия потенциалы обеих пар станут равными между собой, следовательно,

$$1,51 + 0,059/5 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] = 0,77 + 0,059/1 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

Преобразовав, получим:

$$1,51 - 0,77 = 0,059/1 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] - 0,059/5 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] =$$

$$= 0,059 / 5 \cdot (5 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] - \lg [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

Разницу логарифмов можно написать как отношение

$$(1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = \lg[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 \text{ или для общего}$$

$$\text{случая } (E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059 = \lg K \text{ или } K = 10^{(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059}$$

Где: E – стандартный потенциал окислителя или восстановителя;

n – число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее кратное из числа отданных или принятых в процессе окисления-восстановления электронов, (то есть сбалансированное число электронов)).

Таким образом, зная стандартный потенциал редокс-пар и рассчитав величину K_p , можно предсказать полноту или вероятность полноты протекания реакции окисления-восстановления. Для рассмотренного примера:

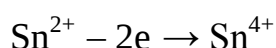
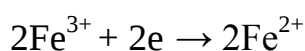
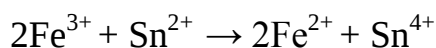
$$\lg K = (1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = 0,74 \cdot 5 / 0,059 = 3,70 / 0,059 = 61 \quad K = 10^{+61}$$

Это значит, что данная реакция протекает полностью, то есть до конца.

Применение констант равновесия для предсказания направления и полноты протекания окислительно-восстановительных реакций

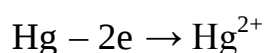
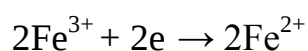
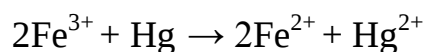
Направление и полноту окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии двух редокс-пар легко определить, рассчитав константу ее равновесия. Если значение константы больше единицы, то реакция протекает в направлении образования ее продуктов, если константа меньше единицы – реакция протекает в сторону образования исходных веществ (то есть обратно).

Пример:



$$K_p = 10 \cdot (0,77 - 0,15) \cdot 2 / 0,059 = 10^{+21}$$

10^{+21} это большая величина, поэтому данная реакция идет быстро и до



$$K_p = 10 \cdot (0,77 - 0,79) \cdot 2 / 0,059 = 10^{-0,07}$$

Величина K_p очень маленькая, знак ЭДС отрицателен. Реакция не

конца.

идет или пойдет в обратном направлении.

Полнота протекания окислительно-восстановительных реакций зависит от величины константы равновесия. Реакции, проходящие практически полностью, должны иметь константу, больше 10^8 (это возможно при условии связывании 99,99% исходных веществ). При этом в уравнении $(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059 \geq 8$, а это достигается при условии $E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} = 0,48$, при $n = 1$ или ЭДС=0,26 при $n = 2$.

Влияние концентрации веществ на направление реакции окисления-восстановления

В реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

$$E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = -0,126, E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 - 0,126 > -0,136;$$

ЭДС = $-0,126 - (-0,136) = 0,01$ вольт, следовательно, Pb^{2+} может окислить Sn^0 до Sn^{2+} . Однако ЭДС небольшая, поэтому такая реакция проходит не полностью и не до конца. При уменьшении концентрации Pb^{2+} эта реакция пойдет в обратном направлении.

Приведем расчетное доказательство констант равновесия:

1. При достаточной концентрации Pb^{2+} ЭДС = $(-0,126 - (-0,136)) = 0,01$ в

$K_p = 10^{(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059} = 10^{[-0,126 - (-0,136)] \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,02 \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,34}$, $\text{antlog } 0,34 = 2,2$ следовательно, $K = 2,2$.

Реакция идет в направлении образования продуктов реакции, однако не до конца, поскольку ЭДС данной реакции не велика – 0,01, следовательно, константа равновесия тоже небольшая.

2. При уменьшении концентрации Pb^{2+} в 10 раз потенциал редокс-пары уже не будет равен стандартному значению, следовательно, нужно рассчитать равновесное значение потенциала по уравнению Нерста.

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg [\text{Pb}^{+2}] / [\text{Pb}^0] = -0,126 + 0,059/2 \cdot \lg 1/10 = -0,126 - 0,03 = -0,156$$

$$\text{ЭДС} = -0,156 - (-0,136) = -0,020 \text{ в}$$

Изменение знака ЭДС указывает на то, что реакция пойдет в обратном направлении: $\lg K = [-0,156 - (-0,136)] \cdot 2 / 0,059 = (-0,026) \cdot 2 / 0,059 = -0,68$

$$K = 0,21 < 1$$

Таким образом, отрицательный знак ЭДС, а также величина константы равновесия ($K < 1$) указывает, что при уменьшении концентрации Pb^{2+} реакция идет в обратном направлении.

Влияние pH раствора на направлении реакции окисления-восстановления

Равновесие реакций окисления-восстановления можно сместить в ту или иную сторону обычными приемами, увеличивая концентрацию исходных веществ (как это указано выше), продуктов реакции, изменяя pH среды. Например, реакция взаимодействия метаарсинита натрия с йодом.

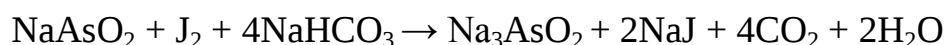


$$E^0_{J_2/2J^-} = 0,54$$

$$E^0_{H_2AsO_4^-/AsO_4^{3-}} = 0,56$$

$$\text{ЭДС} = 0,54 - 0,56 = -0,02$$

Знак ЭДС отрицателен $K_p = 10^{-0,68}$, $K < 0,21$, поэтому реакция в кислой среде скорее пойдет справа налево, если не связывать выделившиеся ионы водорода. Для смещения равновесия вправо следует увеличить щелочность, что достигается введением в реакционную гидрокарбоната натрия:



При добавлении $NaHCO$ концентрация $[H^+]$ уменьшается до 10^{-8} . Следовательно, изменяется равновесный потенциал редокс-пары мышьяка.

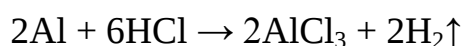
$$E_p = E^0 + 0,059 / n * \lg [H_2AsO_4^-] * [H^+]^2 / [AsO_2^-] = 0,56 + 0,059/2 * \lg [10^{-8}]^2 = \\ = 0,56 + 0,03 \lg 10^{-16} = 0,56 - 16 * 0,03 = 0,09. \quad \text{ЭДС} = 0,54 - 0,09 = 0,47$$

Следовательно, реакция пойдет в направлении образования Арсинат-иона, то есть окраска J_2 исчезает: $\lg K = 0,47 \cdot 2 / 0,059 = 15,7$. Константа равновесия становится равной $5 \cdot 10^{15}$ и прямая реакция протекает до конца.

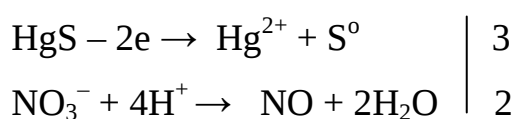
Применение реакции окисления-восстановления в химическом анализе

Реакции окисление-восстановление применяются при растворении металлов и сплавов, стабилизации растворов, обнаружения и количественного определения.

1) Растворение металлов, сплавов, осадков часто основано на окислительно-восстановительной реакции. Например, анализ сплавов проводят после растворения в кислотах (окислении металла до катиона)

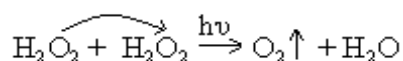


Не растворимые сульфиды и оксиды металлов переводят в раствор воздействием окислителя: $3\text{HgS} + 6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HCl}_2 + 3\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

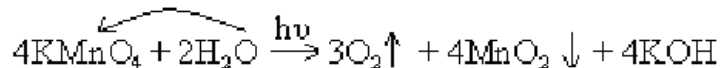


2) Приготовление и стабилизацию растворов легко окисляющихся или восстанавливающихся аналитических реагентов часто также осуществляют с помощью окислителей. Например, в растворы солей с целью предупреждения окисления Fe(II) до III вводят восст. аскорбиновую кислоту или металлическое железо. В растворы солей Hg(II) с той же целью добавляют металлическую ртуть: $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}^{2+}$ $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

Ряд растворов сильных окислителей (перманганата калия и пероксида водорода) хранится в склянках из темного стекла для предупреждения возникновения фотохимических реакций. Например, пероксид водорода под действием света может вступать в реакцию диспропорционирования:

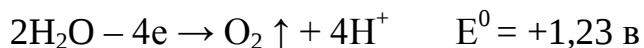
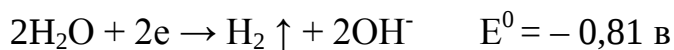


Перманганат калия под действием света вступает в реакцию с водой, выступающей в роли восстановителя:



$$E^0 = \text{O}_2[\text{H}^+]^4 / 2\text{H}_2\text{O} = +1,23 < E^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} = 1,51$$

3) Возможность приготовления водных растворов веществ ограничивается явлением редокс амфотерности воды, которая может выполнить роль как окислителя, так и восстановителя.



Нельзя приготовить водные растворы наиболее сильных окислителей, например, $\text{F}_2(E^0 = +2,9)$ при растворении газообразного фтора в воде образуется фтороводород и выделяется газообразный кислород: $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$

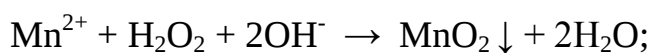
По этой причине не устойчивы йодные растворы перманганата калия.

Следовательно, окислители с потенциалом $E^0 > 1,23$ восстановители с потенциалом $E^0 < 0,81$ могут вступать в соответствующие реакции с водой, а поэтому их водные растворы приготовить совершенно нельзя или они будут нестабильны. Например, нельзя приготовить водный раствор фтора, так как при растворении его в воде образуется HF и выделяется кислород

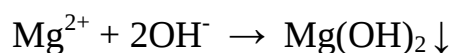


Водный раствор хлора нестабилен. Наиболее устойчивы растворы брома и йода. Раствор перманганата стабилен лишь определенное время. Разбавленные растворы дихромата калия наоборот, очень стабильны. Существование в растворах окислителей и восстановителей определяется величинами потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных пар. Только при условии равенства потенциалов пар ($E^0_{\text{о}} \approx E^0_{\text{в}}$) они могут одновременно находиться в одном растворе. Обычно присутствие в растворе восстановителя свидетельствует об отсутствии окислителя и наоборот. Так, ионы-восстановители Fe(II) , J^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sn^{2+} не могут существовать с ионами-окислителями MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} . Данное положение необходимо учитывать при проведении анализа.

4) Разделение веществ часто приводят с помощью окислительно-восстановительных реакций, при этом используются различные окислительно-восстановительные свойства веществ. Например, разделить катионы марганца (II) и магния с помощью гидроксид ионов сложно из-за одинаковой растворимости образующихся гидроксидов марганца (II) и магния в хлориде аммония и соляной кислоты, но, воздействуя смесью щелочи и перекиси водорода, получают осадки диоксида марганца и гидроксида магния:



Бурий



белый

Гидроксид магния растворим в присутствии хлорида аммония, а диоксид марганца – не растворяется.

Обнаружению калия обычно мешают ионы аммония, вступающие в однотипные реакции. Аммоний можно перевести в NH_4NO_3 и удалить внутримолекулярной окис-восст. реакцией: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

5) Важнейшей областью применения окислительно-восстановительных реакций является обнаружение катионов и анионов, способных вступать в реакции, проявляя аналитические эффекты. Например, ртуть(II) обнаруживают реакцией с медью по появлению на ней блестящего налета металлической ртути: $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} \downarrow + \text{Cu}^{2+}$

Марганец (II) обнаруживают реакцией окисления до MnO_4^- , имеющего малиновый цвет, хром (II) обнаруживают реакцией окисления до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с оранжевой окраской, йодид ион – реакцией его окисления до триодида иона, образующий с крахмалом комплекс синего цвета.

VII. Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии

Понятие о комплексных (координационных) соединениях

Комплексные (координационные) соединения широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. Так, хлорофилл – это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа (II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин B_{12} (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. В широком смысле почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями.

Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении их биологическую активность. Так весьма ядовитый цианид калия теряет свою токсичность при связывании в ферроцианид (желтая кровяная соль) или в феррицианид (красная кровяная соль) калия.

Следует отличать *молекулярные комплексы* – образованные нейтральными молекулами, обычно не содержащими металлы, например, бензола с йодом, хинона с гидрохином и т.д. от *координационных комплексных соединений*.

Основателем координационной теории комплексных соединений, является швейцарский химик Альфред Вернер, за работы в этой ему в 1913 г. присуждена Нобелевская премия.

Название «комплексное соединение» впервые встречается у немецкого химика В.Оствальда.

Общая характеристика комплексных (координационных) соединений

Комплексные (координационные) соединения образуют как металлы, так и неметаллы. В аналитической химии чаще всего используют *комплексные соединения металлов (координационные соединения металлов.)*

Комплексное соединение (сокращенно комплекс) состоит из атома **металла комплексообразователя** М, с которым связаны лиганды (старое название адденды) L. Атом М и лиганды L образуют **внутреннюю сферу комплекса**. Внутренняя сфера при написании формулы комплекса заключается в квадратную скобку. Лигандами могут быть нейтральные молекулы (обычно основного характера), отрицательно заряженные анионы (*ацидогруппы*). Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают. Если внутренняя сфера комплекса несет отрицательный или положительный заряд, то для компенсации этого заряда необходимы ионы, образующие

внешнюю сферу. Во внешней сфере могут находиться не только ионы, но и нейтральные молекулы, очень часто молекулы воды.

Примеры: а) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ тригидратгексацианоферрата (II) калия. Здесь в роли атома металла комплексообразователя выступает железо (II), в роли лигандов – цианогруппы. Ион железа (II) и шесть цианогрупп образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, что и обозначено квадратной скобкой. Во внешней сфере в данном случае находятся четыре катиона калия K^+ (они компенсируют заряд внутренней сферы $[Fe(CN)_6]^{4-}$) и три кристаллизационные молекулы воды.

б) В комплексах платины (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl$ в первом соединении внешняя сфера отсутствует, поскольку внутренняя сфера комплекса электрически нейтральна. Во втором соединении во внешней сфере находятся два катиона K^+ , поскольку внутренняя сфера $[PtCl_4]^{2-}$ имеет отрицательный заряд. В третьем соединении во внешней сфере имеются два хлорид иона Cl^- , так как внутренняя сфера комплекса $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ заряжена положительно.

Нейтральные молекулы (но не ионы), находящиеся во внешней сфере, называют (за исключением молекул воды или другого растворителя) **клатратными** молекулами, а сами такие соединения – **клатратными соединениями** (соединения включения).

Например, в комплексе никеля состава $NiJ_2 \cdot 10A$, где A – молекула карбамида $OC(NH_2)_2$. Имеется десять молекул карбамида, однако только шесть из них входят в внутреннюю сферу комплекса. Четыре остальные молекулы карбамида и две йодид иона образуют внешнюю сферу. Эти четыре внешнесферные молекулы карбамида являются клатратными молекулами. Состав комплекса в целом можно представить следующим образом $[NiA_6]J_2 \cdot 4A$.

Лиганд L образует с металлом комплексообразователем M **координационную связь** различной химической природы (ионная, ковалентная полярная; по происхождению – донорно-акцепторная, дативная). Коорди-

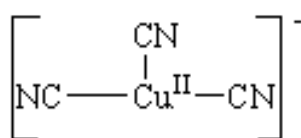
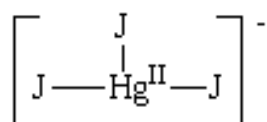
национная связь может быть одинарной, двойной, тройной. Координационную связь металл-нейтральный лиганд обозначают стрелкой, направленной от лиганда к металлу $\text{Ag} \leftarrow \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}$, $\text{Pt} \leftarrow \text{P}(\text{CH}_3)_3$.

Координационную связь металл-ацидогруппа обозначают чертой без стрелки $\text{M} - \text{N}$, $\text{Fe} - \text{CN}$, $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}^{\text{V}} - \text{Cl}$.

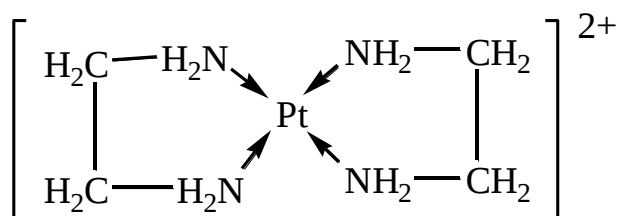
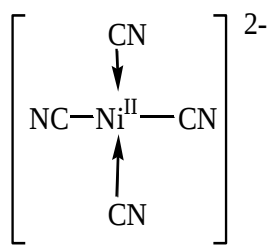
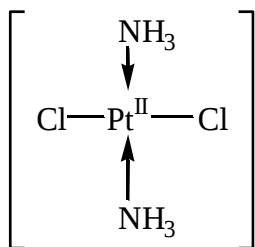
Координационное число центрального атома – это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексобразователя с лигандами. Координационное число может иметь значения от 2 до 12. Наиболее часто встречаются координационные числа 2, 4, 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже. Обычно координационное число металла-комплексобразователя выше его степени окисления.

Примеры: а) Координационное число 2: $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Me} \leftarrow \text{NH}_3]^+$; $[\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \leftarrow \text{Cl}]^-$

б) Координационное число 3:



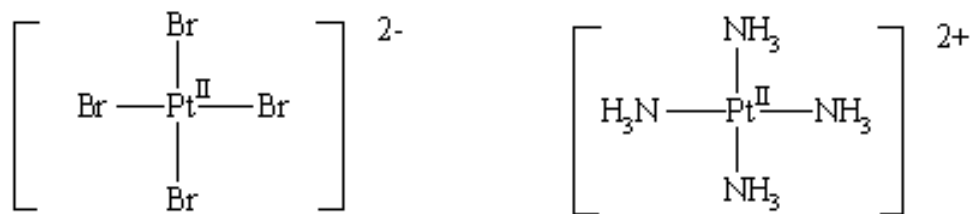
д) Координационное число 4:



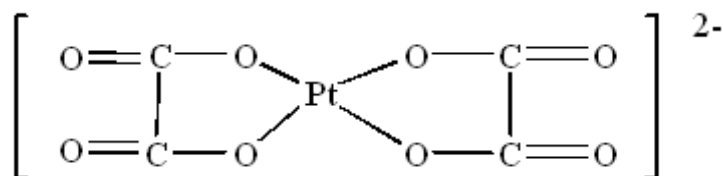
Число координационных связей, образуемых одним и тем же лигандом с одним атомом металла-комплексобразователя называется *денатностью*. Лиганды могут быть моно-, би-, три и полиденатными.

К *моноденатным* лигандам относятся анионы F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO^- , SCN^- , нейтральные молекулы с одним донорным атомом NH_3 , амины, молекулы воды и т.д. Они обычно образуют только одну координационную связь (если исключить мостиковые связи).

Связь в следующих комплексах квадратного строения:



Бидентатные лиганды:



Пентадентатную координацию может осуществить анион этиледиаминатриуксусной кислоты $^-\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, гексадентатную ЭДТУК $(^-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$.

Иногда понятие координационного числа центрального атома М или дентатности лиганда формально становится неопределенным, например, в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – дициклопентадирилжелезе (C_5H_5 – однократно депротонированная молекула цикlopentадилена C_5H_6).



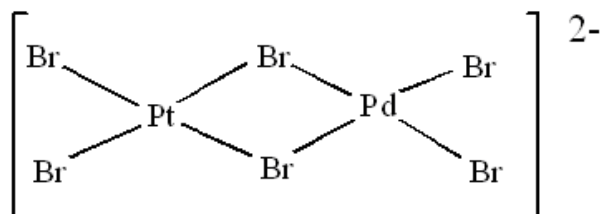
Здесь атомы металла (Fe и Cr) связаны не каким-то определенным донорным атомом лиганда, а целиком со всем лигандом. Подобные соединения называют *седвичевыми соединениями* или *ароматическими комплексами металлов*. Это частный случай π -комплексов.

Комплексные соединения могут быть *катионного, анионного* типа и комплексами *неэлектролитами*. Внутренняя сфера комплексов неэлектролитов не имеет электрического заряда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{ДМГ})_2]$, где НДМГ – молекула диметилглиоксима.

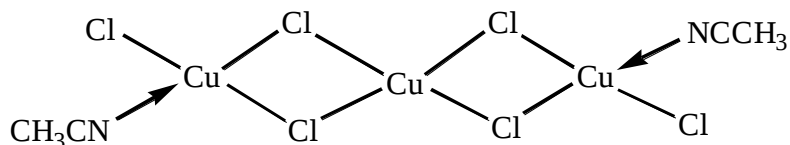
Если комплекс содержит только один атом комплексообразователя, то называется *монойдерным* (однойдерным). Если он содержит два и более атома металла-комплексообразователя, его называют би- или полиядерным.

Пример:

бихалдерный комплекс
платины (II) анионного типа



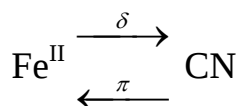
Трехядерный нейтральный
комплекс меди (II)



Если лиганд связан в полиядерном комплексе одновременно с двумя или тремя атомами металла, то такой лиганд называется мостиковым. В многоядерных комплексах может осуществляться так же связь металл-металл. Если связей металл-металл достаточно много (обычно больше трех), то такие комплексы называются кластерами.

Координационная связь металл-лиганд может быть одинарной, двойной, тройной. Так, в тетрааминном комплексе меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеются четыре полярные ковалентные координационные связи $\text{Cu}^{\text{II}} \leftarrow \text{NH}_3$.

В ферроцианид ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеется шесть координационных связей Fe (II) – цианогруппа, которые можно условно обозначить следующим образом



Это координационные связи – двойные ковалентные (полярные), состоящие из одного донорно-акцепторного σ компонента и одного π компонента.

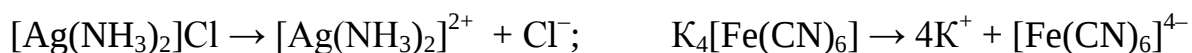
Таким образом, в действительности в ферроцианид ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ нет ни катиона Fe^{3+} , ни анионов CN^- , а существует устойчивая группировка связанных между собой металла-комплексобразователя и лиганда.

Как правило, эффективный заряд на центральном атоме комплексобразователя меньше его степени окисления.

Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости комплексов

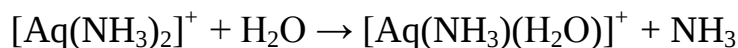
Комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде. В их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда – довольно сложные. Комплексы – не электролиты, как правило, мало растворимы в воде; растворившаяся часть этих комплексов ведет себя как слабый электролит.

Так, при растворении аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ или ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вначале происходит *первичная электролитическая диссоциация* – отщепляются ионы внешней сферы.



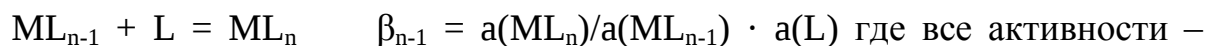
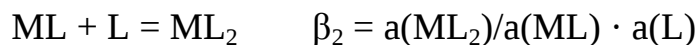
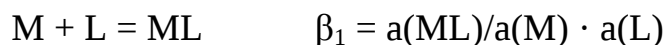
При первичной диссоциации комплекс ведет себя как сильный электролит – распадается на внешнесферный и комплексный ион полностью.

Затем происходит *вторичная диссоциация* комплекса уже по типу слабого электролита – отщепляются лиганды внутренней сферы. Так, в случае комплекса серебра происходит последовательное замещение молекул аммиака молекулами воды:

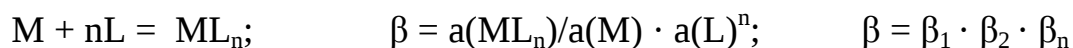


Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия.

На практике обычно в записях уравнений диссоциации молекулы воды для краткости не указываются. В общем виде:



равновесные; $\beta_1, \beta_2, \beta \dots$ – истинные термодинамические константы равновесия, то есть константы *ступенчатого равновесия*. Произведение констант *ступенчатого комплексообразования равно полной константе устойчивости β*

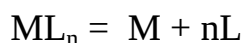


Если коэффициенты активности реагентов равны единице (условие справедливое для сильно разбавленных растворов), то равновесные активности равны равновесным концентрациям, тогда константа устойчивости комплекса равна его концентрационной константа устойчивости: $\beta = [ML_n]/[M] \cdot [L]^n$ где все концентрации равновесные.

При постоянной и достаточно большой ионной силе раствора ($J_c = 1-4$) концентрационная константа устойчивости также постоянна даже если коэффициенты активности сильно отличаются от единицы, а растворы не являются сильно разбавленным.

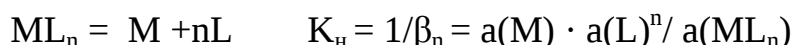
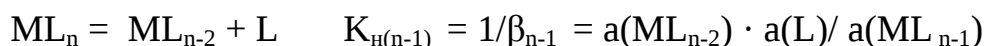
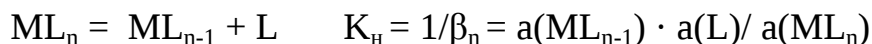
Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс в растворе, тем полнее ионы металла М связываются в комплекс.

Реакция диссоциации комплекса в общем виде (без указания зарядов):



Характеризуется полной истинной термодинамической константой равновесия (константа нестойкости, константа неустойчивости, константа диссоциации комплекса) K_H $K_H = a(M) \cdot a(L)^n / a(ML_n)$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости K_H



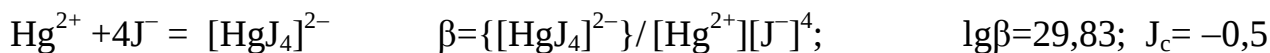
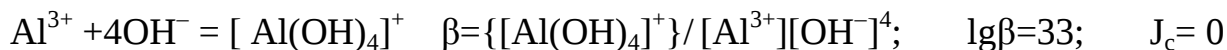
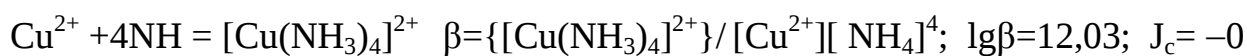
Произведение всех ступенчатых констант нестойкости равно константе нестойкости комплекса: $K_{H1} \cdot K_{H2} \dots K_{H.n} = K_H$

Константы устойчивости комплексов часто имеют очень высокие числовые значения, поэтому обычно вместо величин самих констант устойчивости приводят их десятичные логарифмы. Для констант нестойкости принято давать их показатели: $pK_H = -\lg K_H$

Истинные термодинамические константы устойчивости и нестойкости, выраженные через равновесные активности, зависят только от природы реагентов, растворителя и температуры, и не зависят от концентрации.

Концентрационные константы устойчивости и нестойкости зависят дополнительно также от концентрации реагентов, ионной силы раствора.

Примеры:



Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однотипного состава и строения с О– и N– лигандами часто изменяются в последовательности: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{+2}$

Эта последовательность называется *рядом Ирвинга-Уильямса*.

Логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов

Таблица № 6

Комплекс	$\lg \beta$					
	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	1,3	2,2	3,5	4,79	7,33	4,43
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	–	3,7	5,07	7,17	12,03	9,08

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации частиц в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т.д. Если, например, организм перенасыщен соединениями какого-либо металла, что приводит к отравлению различной степени сложности, то в организм вводят **антидоты** – нетоксичные лиганды (комплексоны унитиол и др.), которые образуют устойчивые растворимые комплексы с этим металлом, выводящийся затем из организма естественным путем. Если, напротив, в организме ощущается недостаток каких-либо металлов (например, дефицит железа при малокровии), то при лечении в организм вводят комплексные соединения этих металлов умеренной прочности.

VIII. Влияние различных факторов на комплексообразования. Типы комплексных соединений, применяемых в анализе.

Условные константы устойчивости комплексов

Лиганды в растворе могут находиться в различных формах. Если свободный лиганд обладает выраженными основными свойствами (типичный случай), то он может взаимодействовать с кислотами и присоединять протоны. Таких побочных равновесий может быть несколько. Чтобы учесть все формы нахождения лиганда в растворах, вводят понятие *условной концентрации константы устойчивости комплекса* или *условной концентрации константы нестойкости комплекса*, которые по форме аналогичны формулам концентрационных констант устойчивости нестойкости комплекса.

В выражении условной константы устойчивости концентрация лиганда выражена активной долей лиганда.

Активная доля лиганда – депротонированная форма лиганда, способная к координации, которая зависит от константы диссоциации лиганда L и pH раствора. $\alpha = [L] / C_L$

где $[L]$ – равновесная (депротонированная), C_L – общая концентрация лиганда.

Константу β , выраженную с учетом активной доли лиганда, называют **условной константой**.

$$M + nL = ML_n \quad \beta = [ML_n]/[M] \cdot [L]^n \text{ из } \alpha = [L]/C_L; [L] = C_L \alpha$$

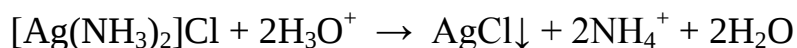
$$\beta^1 = [ML_n]/[M] \cdot [C_L]^n \cdot \alpha^n$$

Численные значения условных констант изменяются с изменением *условий* проведения реакций. Они используются в практических расчетах, так как позволяют формально учитывать побочные реакции, в которых участвуют.

Факторы, влияющие на процессы комплексообразования в растворах

pH среды. Изменение pH раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно в тех случаях, когда в реакциях комплексообразования или в побочных реакциях лигандов участвуют ионы водорода.

Например, аммиачный комплекс серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ может существовать в нейтральных и слабо щелочных растворах, тогда как в кислой среде он разрушается с выделением осадка хлорида серебра.



Часто для полноты связывания иона металла в комплексе, комплексообразование проводят в слабо щелочной среде. При этом подавляется взаимодействие лигандов с ионами водорода, возрастает равновесная концентрация лиганда, равновесие $\text{M} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}$ смещается в сторону образования комплекса, то есть увеличивается степень связывания ионов металла в комплекс. Однако в сильно щелочных средах комплексообразование обычно не проводят, чтобы избежать гидролиз ионов металлов и образования гидроксидов металлов.

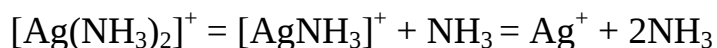
Влияние концентрация лиганда и природы растворителя. Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс.

Растворитель, понижающий диссоциацию комплексного иона, так же способствует сдвигу равновесия комплексообразования вправо.



Влияние посторонних ионов, образующих малорастворимое соединение с металлом-комплексообразователем. Введение в раствор посторонних ионов иногда может привести к разрушению комплекса.

Рассмотрим равновесие в растворе комплекса серебра:



Комплекс довольно устойчив $\lg\beta = 7,21$, поэтому в обычных условиях равновесие сдвинуто влево в сторону образования комплекса. При введении в раствор йодид ионов I^- возможно выпадение осадка: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow$

Поскольку произведение растворимости $K_{s(\text{AgI})} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ очень мало – на несколько порядков меньше $K_{s\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Влияние ионной силы раствора. Ионная сила раствора также оказывает влияние на равновесия комплексообразования, поскольку с изменением ионной силы раствора изменяются равновесные активности ионов – участников реакций и, следовательно, соотношение между равновесными концентрациями реагентов.

Влияние температуры. Константы устойчивости и нестойкости, как и все константы химического равновесия, зависят от температуры, поэтому с изменением температуры равновесие комплексообразования смещается в ту или другую сторону.

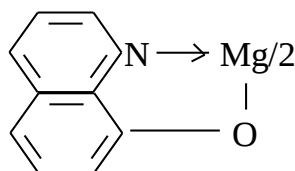
Хелатные и внутрикомплексные соединения.

В химическом анализе используют комплексные соединения практически всех типов – катионного, анионного, комплексы неэлектролиты, комплексы с неорганическими и органическими лигандами, моноядерные и многоядерные и другие.

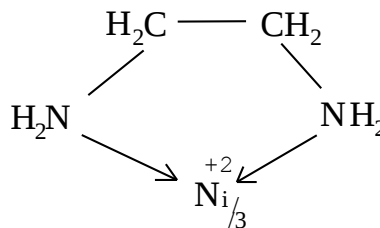
Наиболее часто используют комплексообразование с би- или полидентатными органическими лигандами, образующими хелатные соединения.

Хелатными называют клещевидные комплексы, в которых бидентатный лиганд (подобно клещам) образует цикл с центральным ионом металла-комплексообразователя.

Примеры: оксихинолилат магния
(светло-зеленый осадок):

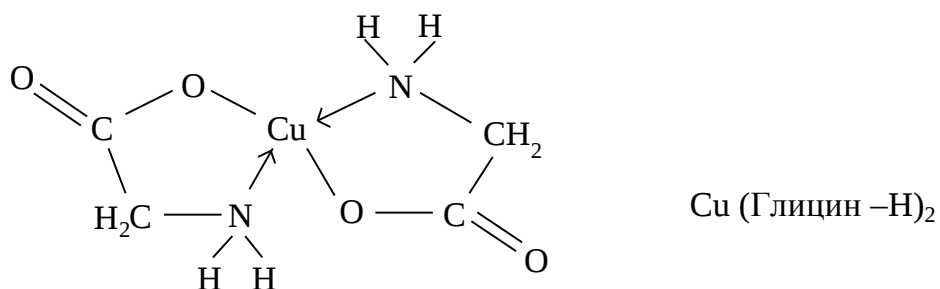


этилендиаминат никеля:



Частный случай хелатных комплексов, не содержащих внешнесферного иона, называют **внутрикомплексными соединениями**.

Пример: Внешнесферный оксихинолилат магния или глицинат меди



Термин «хелат» предложен в 1920 г. Морганом. Хелаты, в отличие от ВКС, могут быть комплексами катионного, анионного типа.

ВКС и ХКС чаще всего образуются при реакциях солей металлов соответствующими нейтральными лигандами или их солями в растворах. ВКС обычно малорастворимы в воде, часто – окрашенные веществ, могут экстрагироваться (иногда – избирательно) органическими растворителями, не смешивающимися с водой. ВКС обладают различной растворимостью и окраской, зависими от природы как от металла-комплексобразователя, так и лигандов, внешней сферы.

ВКС и ХКС более устойчивы, чем комплексы тех же металлов с монодентатными лигандами, образующими аналогичные координационные связи. Повышенная устойчивость пяти и шестичленных металлоциклов сформирована *правилом циклов Чугаева или хелатным эффектом*.

При образовании хелатного комплекса обязательно происходит циклизация (хелатизация) металла бидентатным лигандом.

М.А.Чугаевым показано, что устойчивость хелатных комплексов значительно выше устойчивости комплексов с монодентатными лигандами. Наиболее устойчивыми являются 5- и 6-членные металлоциклы. *Хелатный эффект – это увеличение устойчивости комплекса при хелатизации*.

Пример: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ шесть монодентатных N-лигандов $\lg\beta = 8,6$. $[\text{Ni}(\text{E}_n)_3]$ три бидентатных N-лигандов, образующих пятичленный хелатоцикл $\lg\beta = 18,2$.

Показано, что устойчивость аммиачных комплексов никеля возрастает с увеличением числа лигандов во внутренней сфере и увеличением числа хелатных циклов вокруг атома комплексообразователя.

Установлено, что пятичленные хелаты устойчивее шестичленных аналогов.

Таблица № 7.

$\text{Cu}^{2+} + \text{E}_n = [\text{CuE}_n]^{2+}$	пятичлен	10,72	$\text{Cu}^{2+} + \text{t}_n = [\text{Cu t}_n]^{2+}$	шестичлен	9,98
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{E}_n = [\text{CuE}_n]^{2+}$	пятичлен	20,03	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{t}_n = [\text{Cu t}_n]^{2+}$	шестичлен	17,17

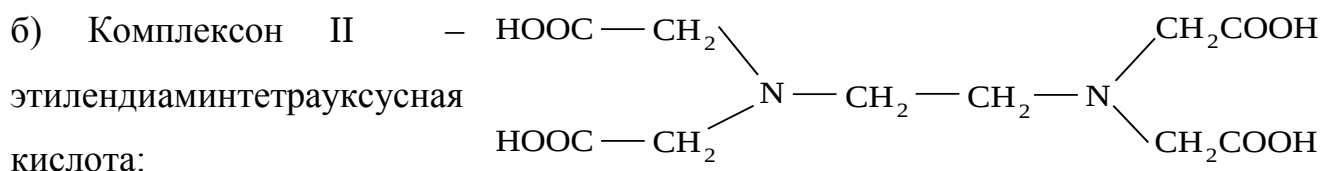
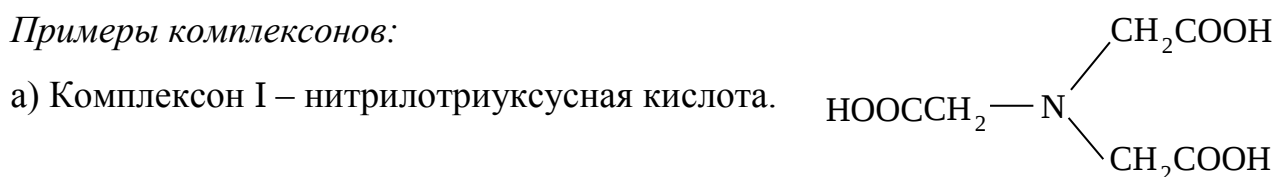
t_n – триэтилендиамин $\text{H}_2\text{N CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$

ВКС и ХКС широко применяются в аналитической химии для определения металлов при их осаждении, а также в качестве катализаторов, красителей, основы фармакологически активных препаратов, стабилизаторов вина, препятствующих его окислению для уменьшения жесткости воды.

Комплексонаты металлов – частный случай ХКС, широко используется в количественном анализе для определения катионов различных металлов.

Комплексонаты – это координационные соединения металлов с анионами комплексонов – полиосновных аминокарбоновых или аминокислот.

Примеры комплексонов:

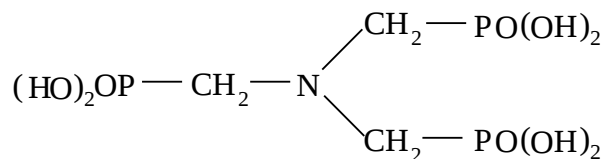


в) Комплексон III – трилон Б динатриевая соль ЭДТУК.

Максимальная дентатность ЭДТА и ЭДТУ равна шести, может занимать до шести координационных мест внутренней координационной сферы, образуя координационные связи через 2 атома азота и 4 карбоксильные группы с

образованием 4^x пятичленных хелатных циклов вокруг центрального иона-комплексобразователя, чем и объясняется их высокая устойчивость.

г) Нитрилотриметиленфосфовая кислота.



Является полидентантным лигандом: образует координационные связи с атомом металла-комплексобразователя через атом азота и атомы кислорода депротонированных фосфорных остатков.

Амино или аминокомплексы, аммиакаты или аммиачные комплексы.

Координационные соединения металлов, содержащие молекулы координированного аммиака: $\text{M} \leftarrow \text{NH}_3$

Аминокомплексы – координационные соединения металлов с нейтральными лигандами. Часто – это комплексы катионного типа $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2$, где Py – молекула пиридина.

Ацидокомплексы – координационные соединения, содержащие во внутренней сфере только ацидогруппы, то есть отрицательно заряженные лиганды – анионы кислот. Ацидокомплексы относятся к комплексам-электролитам анионного типа. *Пример:* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_4[\text{HgJ}_4]$.

Ацидоаминокомплексы – координационные соединения металлов, содержащие во внутренней сфере как нейтральные лиганды, так и ацидогруппы. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2-}$ используется при определении полумикроколичеств фосфатов; $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2]^+$ – используется для определения висмута (III) в форме $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2][\text{BiJu}]$ и т.д.

Применение комплексных соединений в химическом анализе

Комплексные соединения широко используются в качественном и количественном анализе.

Осаждение катионов и анионов из растворов: Катионы калия K^+ осаждают гексахлорплатинатом натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$

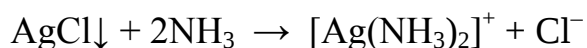


или гексахнитрокобальтатом натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

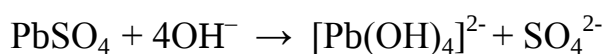


Обнаружению K^+ мешает ион аммония, который дает аналогичный аналитический эффект.

Растворение осадка. Для растворения осадка хлорида серебра AgCl используют реакции образования растворимого комплекса:

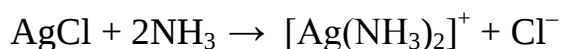


Обработка щелочами при нагревании осадка сульфата свинца PbSO_4 приводит к растворению вследствие образования растворимого комплекса:



Разделение ионов путем дробного осаждения или дробного растворения.

Пример: отделение серебра из смеси хлоридов серебра и ртути $\text{AgCl} + \text{HgCl}_2$. Осадок, состоящий из этой смеси, обрабатывают раствором аммиака. Серебро переходит в раствор вследствие образования растворимого комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

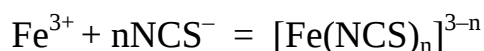


Хлорид ртути (I) остается в осадке, который постепенно темнеет в вследствие выделения металлической ртути при реакции хлорида ртути (I) с аммиаком.

Аналогично можно перевести в раствор из осадков гидроксидов катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} в форме растворимых аммиачных комплексов, тогда как гидроксиды магния, железа, сурьмы, висмута остаются в осадке, поскольку не образуют растворимых аммиакатов.

Открытие ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексов. Многие комплексные соединения обладают характерной окраской, что позволяет использовать их для открытия ионов в растворе. Так, катионы Fe^{2+} или Fe^{3+} можно открыть по образованию темно-синих осадков «турнбулевой сини» $\text{Fe}_3''[\text{Fe}'''(\text{CN})_6]_2$ и «берлинской лазури» $\text{Fe}_3'''[\text{Fe}''(\text{CN})_6]_3$ при реакции с ферроцианидом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и ферроцианид ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ соответственно

Тетратиоцианатный комплекс кобальта (II) не устойчив ($\lg\beta = 2,2$, то есть $\beta = 1,6 \cdot 10^2$) и в разбавленных растворах равновесие сильно смещено влево. Ионы образуют тиоцианатные комплексы $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ красного цвета



При $n=6$ устойчивость комплекса железа (III) $\beta = 1,7 \cdot 10^3$ ($\lg\beta = 3,23$), то есть этот комплекс устойчивее тиоцианатного комплекса кобальта. На фоне красного комплексного иона Fe (III) синюю окраску комплекса Co (II) заметить практически невозможно, то есть Fe^{+3} мешает обнаружению Co (II). Мешающее действие Fe^{+3} можно подавить введением в раствор фторид ионов F^- , с которым Fe (III) образует гораздо прочный бесцветный комплекс



Значение константы равновесия ($4,1 \cdot 10^8$) достаточно большое, поэтому равновесие практически полностью сдвинуто вправо – в сторону образования фторидного комплекса Fe^{3+} , то есть тиоцианатный комплекс практически разрушается. Ионы Co^{+2} при этих условиях не образуют прочные фторидные комплексы.

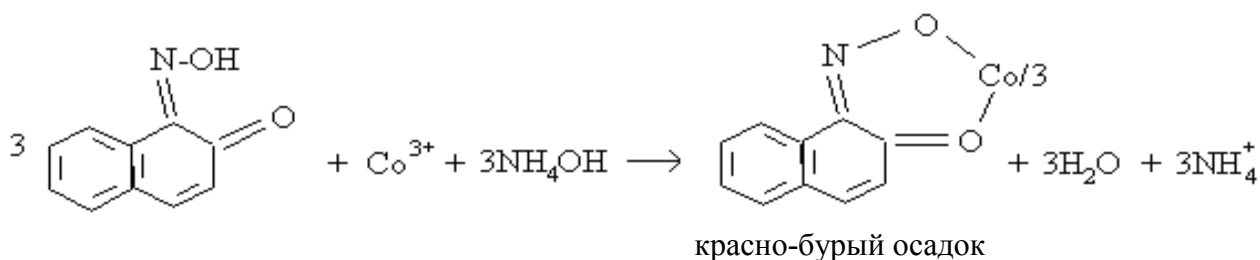
Основным условием маскирования мешающего иона является то, что маскируемый ион должен образовать с маскирующим реагентом комплекс высокой устойчивости, а определяемый ион, напротив, не должен образовывать устойчивый комплекс с маскирующим реагентом.

Реакции комплексообразования используются так же для изменения окисленно-восстановительных потенциалов редокс-систем, определения катионов люминесцентным методом, а так же для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе.

IX. Применение органических реагентов в качественном анализе. Методы разделения и концентрирования веществ

Преимущество органических реагентов и область их использования

Многие органические соединения вступают во взаимодействие с определенными веществами органической (или неорганической) природы, образуя продукты, обладающие аналитическими свойствами. Такие вещества называют **органическими реагентами**. Основоположником применения органических реагентов в аналитической химии являются выдающиеся русские химики: М.А.Ильинский, применивший α-нитрозо β-нафтол (1885г.) для обнаружения Co^{+3}

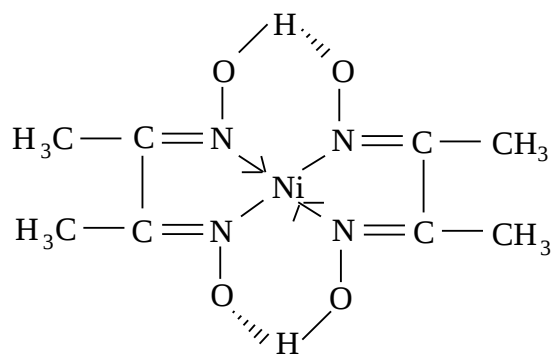


и И.И.Чугаев, описавший закономерности, способствующие развитию теоретических представлений о взаимодействии органических реагентов с неорганическими ионами. Значительный вклад в развитие данной отрасли внесли также внесли такие ученые, как И.П.Алимарин, А.К.Бабко, Ю.А.Золотов, в том числе узбекские ученые Ш.Т.Талипов, Ш.Т.Ганиев, К.Рахматуллаев.

Органические реагенты используются в различных областях химического анализа, позволяя ускорить и упростить его выполнение, повысить чувствительность, точность и избирательность аналитических реакций. Они имеют ряд преимуществ перед неорганическими реагентами, например, благодаря высокой чувствительности с их помощью можно определить ион из более разбавленных растворов, который невозможно определить другими методами. Многие из них являются специфическими реагентами на неорганические ионы. Ценной является также способность органических реагентов реагировать на изменение реакции среды (pH). Все это привело к тому, что органические реагенты широко используют в аналитической химии.

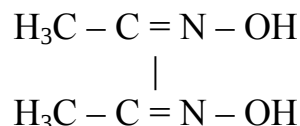
Применение органических реагентов в анализе.

а) *Обнаружение* – многих катионов и анионов осуществляют с помощью комплексообразующих реагентов: Диметил глиоксимат никеля алокрасного цвета:

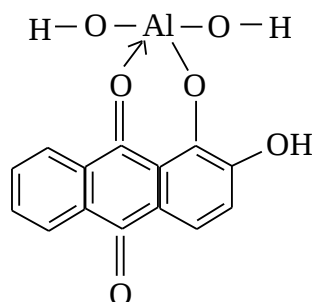


Диметилглиоксим для иона Ni (II):

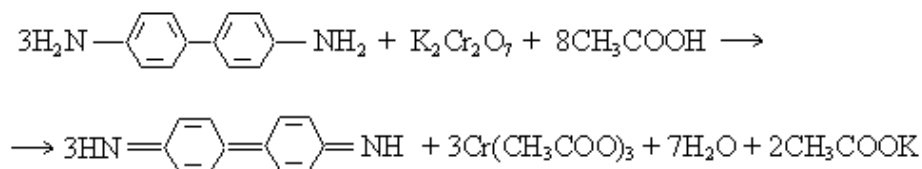
Предельное разбавление $W=1:300000$ реакция высокочувствительная.



Ализаринат алюминия ярко красного цвета. $m=0,5$ мкг, $W=1:100000$



Пиридил азо нафтол для Sb (III) предложен К.Рахматуллаевым:



бензидиновая синь $m=0,25$ мкг $W=1:200000 \text{ см}^3$

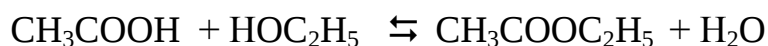
Требования к органическим реагентам, используемым в анализе:

Органические реагенты должны отвечать нижеследующим требованиям

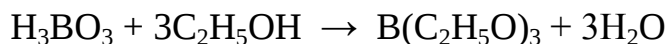
- 1.Образование комплексного соединения с очень низкой растворимостью.
- 2.Образуемый комплекс должен иметь константу устойчивости $\beta > 1 \cdot 10^{+8}$.
- 3.Органический реагент должен хорошо растворяться в воде.

Специфические свойства некоторых органических веществ также успешно используются в анализе.

Например, наличие в растворе ацетат иона можно доказать появлением запаха уксуса при подкислении раствора. $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ запах уксуса или запахом эфира при этерификации:



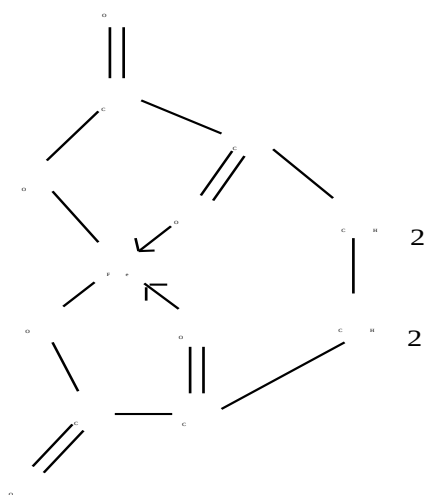
Борат ион обнаруживают зеленым пламенем борно-этилового эфира:



Индикаторные свойства органических реагентов

Органические соединения, чувствительные к изменению pH среды, окислителям или восстановителям, ионам металлов и резко изменяющие свою окраску называют **индикаторами**.

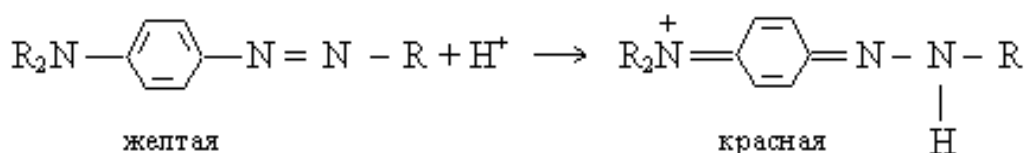
Органические реагенты используются не только для осаждения и обнаружения ионов, их используют так же для маскирования мешающих ионов. Например, ионы Fe^{2+} и Co^{2+} , мешающие обнаружению Ni^{2+} , маскируют солями винной кислоты, образующими прочные комплексы. Тартарат Fe^{2+} имеет следующее строение:



Ионы $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$, маскированные тартарат ионом, не мешают обнаружению $\text{Ni}(\text{II})$ реактивом Чугаева.

По своему назначению различают: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и металлохромные индикаторы. Разное изменение окраски индикатора сопряжено с изменением строения его молекулы.

Пример: кислотно-основные индикаторы имеют ФАГ, изменяющийся под влиянием ионов водорода



Основные понятия разделения и концентрирования веществ.

В аналитической химии часто вынуждены определять очень малые количества (следы) определяемого вещества. Обнаруживаемый минимум для

большинства аналитических реакций обычно составляет $m=10^{-3} - 10^{-4}$ мкг, часто приходится обнаруживать еще меньшие количества $10^{-7} - 10^{-8}$ мкг. Следовательно, прежде чем определять столь малое количество, необходимо предварительно концентрировать анализируемый ион до значений определяемого минимума данной реакции. Поясним понятия концентрирования и разделения.

Разделение – операция, в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга.

Концентрирование – операция, в результате которой повышается отношение концентрации микрокомпоненты к концентрации макрокомпоненты. Под микро- и макрокомпонентами подразумевают компоненты, находящиеся в смеси соответственно в микро- и макроколичествах. Различают абсолютное относительное концентрирование.

Абсолютное концентрирование – перевод микрокомпонентов из большой массы (или большого объема) в малую массу (в малый объем), что это такое?

Предположим, что имеется очень разбавленный раствор NaCl. После упаривания данного раствора до минимального объема микроколичество соли, находившееся в большом объеме, окажется в растворе с меньшей массой (объемом).

Относительное концентрирование – обогащение-увеличение соотношения между микро и мешающими макрокомпонентами. Относительное концентрирование является частным случаем концентрирования веществ. Результат концентрирования вещества характеризуется **фактором или коэффициентом концентрирования F** .

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} : \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{Q_1 \cdot Q_2^0}{Q_1^0 \cdot Q_2}$$
 где Q_1^0 и Q_2^0 соответственно концентрации микро и макрокомпоненты до концентрирования и Q_1 , Q_2 концентрации микро и макрокомпоненты после концентрирования.

Пример: Один литр раствора содержал до концентрирования 10^{-4} г вещества, раствор концентрировали испарением до 10 мл.

$$Q = Q_1^0 = 10^{-4} \text{ г}; \quad Q^0 = 1000 \text{ г}; \quad Q_2 = 10 \text{ г};$$

$$F = \frac{10^{-4} \cdot 1000}{10^{-4} \cdot 10} = 100$$

Коэффициент концентрирования означает кратность концентрирования.

Классификация методов разделения и концентрации – основана на различии физических и химических свойствах макро и микрокомпонентов.

- | | |
|---|---|
| 1. Метод испарения (перегонка, упаривание, сублимация). | 4. Кристаллизация. |
| 2. Озоление – широко применяемое при определении следов неорганических веществ. | 5. Экстракция. |
| 3. Осаждение и соосаждение. | 6. Избирательная адсорбция. |
| | 7. Электрохимические методы разделения. |
| | 8. Хроматографические методы. |

Осаждение и соосаждение

Соосаждение – одновременное осаждение растворимых (обычно) микрокомпонентов с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и того же раствора путем образования смешанных кристаллов, из-за адсорбции, окклюзии (по русски – включения) или механического захвата посторонних ионов.

При этом осаждающие макрокомпоненты называют коллектором. Пример: Ra^{2+} и Pb^{2+} осаждаются с $BaSO_4$, так как они образуют осадок не только одинакового состава, но и строения. Медь (II) соосаждается с HgS , цинка (II) с $MnO(OH)_2$.

Различают поверхностное и внутреннее соосаждение. **Поверхностное** соосаждение – происходящее вследствие адсорбции ионов на поверхности осадка макрокомпонентов.

Внутреннее соосаждение – происходящее при захвате микрокомпонентов всей массой коллектора.

Х. Экстракция и ее применение в аналитической химии.

Экстракционное равновесие и факторы, влияющие на данное равновесие

Экстракция – извлечение вещества из одной фазы в другую. Пример: из твердой в жидкую: заваривание чая, получение настоек лекарственных растений или извлечение вещества из водной в органическую фазу и т.д. В аналитической химии широкое применение нашла жидкостная экстракция.

Метод разделения и концентрирования веществ, основанный на различном распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, называют жидкостной экстракцией. В анализе часто используют экстракцию вещества из водной фазы органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Например, хлороформ и бензол используют для доказательства выделения молекулярного йода, более лучше растворимый в органической фазе, чем в водной. Большая растворимость анализируемого вещества в органическом слое относительно водной фазы позволяет концентрировать микрокомпоненту из большого объема водного раствора в малый объем органического растворителя.

Абсолютно полное разделение или полное извлечение методом экстракции невозможно по той причине, что в силу установившегося равновесия каждый раз определенный процент извлекаемого вещества будет оставаться в водной фазе. Тем не менее, *метод экстракции благодаря доступности, простоте, дешевизне, возможности автоматизации, избирательности, экспрессности нашел широкое применение в анализе.* К настоящему времени в литературе описаны работы по экстракции почти всех элементов периодической системы Менделеева.

Некоторые основные понятия жидкостной экстракции

Экстрагент – чистый органический растворитель или раствор реагента экстрагирующего анализируемого вещества из одной фазы в другую.

Пример: Ион Al^{3+} хорошо экстрагируется из водной фазы 8-оксихинолином.

Экстракционный реагент – составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом и образующая экстрагируемое соединение. Пример: При экстракционном способе обнаружения Со экстракционный реагент – тиоционат ион в составе экстрагента-т-е раствора тиоционат аммония в изоамиловом спирте образует с ионом Co^{+2} комплексное соединение $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ с $\beta = 0,5$ л/моль, экстрагируемое в органическую фазу с образованием синего кольца.

Экстракт – органическая фаза, не смешивающаяся с водной и содержащая экстрагированное из твердой или жидкой фазы вещество.

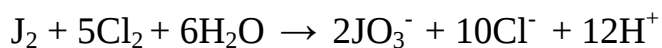
Реэкстракция – процесс обратного извлечения вещества из органической в водную фазу, то есть разделение иона путем экстракции с последующим получением водного раствора разделяемого иона. Реэкстракт – отделенная водная фаза, содержащая вещество, извлеченное из экстрагента.

Реэкстрагент – водный раствор реагента, используемый для извлечения вещества из экстракта.

Демонстрация опытов: 1. К водному раствору молекулярного йода добавим немного хлороформа. На дне цилиндра образовался слой ярко малинового цвета – экстракт йода в хлороформе.

2. К бесцветному водному раствору йодида калия добавили немного хлороформа. Слой хлороформа оставался бесцветным. После добавления порции хлорной воды и перемешиваний слой хлороформа окрасился в интенсивную малиновую окраску, свидетельствуя о течении следующей реакции: $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$

При добавлении избытка хлорной воды и перемешивания, эта окраска исчезла вследствие дальнейшего окисления молекулярного йода до йодат иона:



красное

бесцветное

Направления этих 2-х реакций можно обосновать сопоставлением стандартных потенциалов реагирующих редокспар:

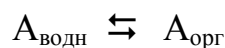
$$E^0 \text{JO}_3^- / \text{J}_2 = 1,2 < E^0 \text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1,36 > E^0 \text{J}_2 / 2\text{J}^- = 0,54$$

В тоже время желтая окраска молекулярного брома в слое хлороформа, появившаяся при окислении бромид иона, не исчезает при действии избытка хлорной воды из-за следующего соотношения величин стандартных потенциалов: $E^0 \text{Br}_2 / 2\text{Br}^- = 1,07 < E^0 \text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1,36 < E^0 2\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2 = 1,52$

Это отличительное свойство анионов J^- и Br^- используется для анализа их из сложной смеси анионов.

Экстракционное равновесие. Закон распределения Нернста-Шилова.

Анализируемое вещество А распределяется между водной ($A_{\text{водн}}$) и органической ($A_{\text{орг}}$) фазой таким образом, что при постоянной температуре устанавливается динамическое равновесие.



Отношение концентрации экстрагированного вещества к его концентрации в водной фазе при постоянной температуре – величина постоянная и называется **константой распределения**: $K = a_{A(\text{орг})} / a_{A(\text{водн})}$

Этот закон был открыт Шиловым в 1890 г. и описан Нернстом в 1891 г. Закон Нерста-Шилова справедлив, если природа вещества А в обеих фазах одинакова:

$$a_{A(\text{орг})} = f_{A(\text{орг})} \cdot C_{A(\text{орг})}$$

$K = f_{A(\text{орг})} \cdot C_{A(\text{орг})} / f_{A(\text{водн})} \cdot C_{A(\text{водн})}$, если природа А в обеих фазах одинакова, то $a_{A(\text{водн})} = f_{A(\text{водн})} \cdot C_{A(\text{водн})}$, следовательно, $K = C_{A(\text{орг})} / C_{A(\text{водн})}$; данное выражение приближенно, но достаточно справедливо даже в концентрированных растворах. **Константа распределения** зависит от природы экстрагируемого вещества, экстрагента, температуры и присутствия других веществ.

Коэффициент распределения

Выше было допущено, что экстрагируемые вещества как в воде, так и в органической фазе имеют одинаковую природу. Но это не строго.

Например: в водной фазе $C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$
в органической: $2C_6H_5COOH \leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$ димер.

Общую концентрацию экстрагируемого вещества можно представить, как сумму концентраций в водной $[C_6H_5COOH]_{\text{водн.}} + [C_6H_5COO^-]_{\text{водн.}}$ и органической фазе $[C_6H_5COOH]_{\text{орг.}} + [(C_6H_5COOH)_2]_{\text{орг.}}$.

Отношение суммы концентрации различных форм экстрагированного вещества в органической фазе к сумме его концентрации в водной фазе называется **коэффициентом распределения (E)**

$$E = \frac{[C_6H_5COOH]_{\text{орг.}} + [(C_6H_5COOH)_2]_{\text{орг.}}}{[C_6H_5COOH]_{\text{водн.}} + [C_6H_5COO^-]_{\text{водн.}}}$$

или в общем виде для $A_{\text{водн.}} \rightleftharpoons A_{\text{орг.}}$ $E = \frac{\sum [A_{\text{орг.}}]}{\sum [A_{\text{водн.}}]} \approx C_{A_{\text{орг.}}} / C_{A_{\text{водн.}}}$

В отличие от константы K в коэффициенте распределения учтено различие природы A в водной и органической фазе таким образом:

Коэффициент распределения – отношение суммы равновесных концентраций всех форм экстрагируемого вещества в органической фазе к сумме равновесных концентраций в водной фазе.

Степень извлечения и фактор разделения

Степень извлечения R – это выраженное в процентах отношение суммарной массы экстрагированного вещества в органическую фазу к его общей массе (количеству) в обеих жидких фазах, которое вычисляется по формуле:

$$R = E / E + V_{\text{водн.}} / V_{\text{орг.}} \cdot 100$$

Эффективность экстракционного разделения определяется величиной R.

При $R > 99,9\%$ экстракция считается достаточной

при $R < 99,9\%$ проводят повторную экстракцию.

Фактор разделения S – служит для оценки возможности разделения двух веществ. По определению – фактор разделения – это отношение коэффициентов распределения двух веществ $S_{A/B} = E_A / E_B$. Хорошо разделяемые вещества значительно отличаются коэффициентами распределения.

Например, если $S_{A/B} = 1$ А от В разделить невозможно. Существует 2 условия разделения: а) $S_{A/B} \geq 10^4$ и б) $E_A \cdot E_B \leq 1$

Пример: $E_A = 10^4$ $E_B = 10^{-1}$

Тогда $S = 10^5$, что больше, чем 10^4 , следовательно, первое условие выполнено. $E_A \cdot E_B = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^{+3} > 1$, следовательно, второе условие не выполнено, поэтому разделение невозможно.

Пример 2. $E_A = 10^2$ $E_B = 10^{-3}$, тогда $S = 10^2 / 10^{-3} = 10^{+5} > 10^{+4}$ первое условие выполнено. $E_A \cdot E_B = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$, второе условие также выполнено. Следовательно, степень извлечения $R = 99\%$ $R_B = 0,1\%$, поэтому разделение возможно.

Факторы, влияющие на экстракцию

Степень извлечения зависит от числа повторных экстракций (n) и объема экстрагента $V_{орг.}$, которая выражается следующей зависимостью:

$$R = \left[1 - \frac{1}{(1 + E \cdot V_{орг.} / V_{водн.})^n} \right] \cdot 100$$

где R – степень извлечения, E – коэффициент распределения, n – число экстракции

Из этой зависимости вытекают следующие выводы:

1. Чем больше число (n) последующих экстракций, тем выше степень извлечения.
2. Чем больше объем органической фазы $V_{орг.}$ или, точнее, чем больше отношение объемов органической фазы к водной, тем выше степень извлечения.
3. Увеличение числа экстракции (n) сильнее влияет на степень извлечения, чем увеличение объема экстрагента, обычно 5-6 кратная экстракция дает вполне хорошую степень извлечения.
4. pH водной фазы сильно влияет на коэффициент распределения, следовательно, очень важно подобрать оптимальную величину pH. На практике, варьируя (изменяя) величину pH, проводят дробное разделение катионов из их смеси.

XI. Хроматографические методы, классификация, применение в качественном химическом анализе.

Понятие о хроматографии

Хроматография является современным физико-химическим методом исследования. Она находит исключительно широкое применение для анализа лекарственных и биологически активных веществ. Методы хроматографии основаны на избирательном поглощении (адсорбции) компонентов смеси твердыми или жидкими веществами-адсорбентами. Степень поглощения вещества адсорбента зависит от сродства сарбата, анализируемого вещества, к адсорбенту. Сущность хроматографических методов заключается в том, что анализируемая смесь в составе подвижной фазы, то есть носителя анализируемого вещества – газа или жидкости, продвигаясь через стационарную, то есть неподвижную фазу, разделяются из-за различной скорости продвижения каждого из компонентов смеси. Существует много разновидностей хроматографических методов. При выполнения анализа качественного и количественного состава какого-либо лекарственного сырья перед вами возникает задача выбора того или иного хроматографического метода, более пригодного для данной цели. Для этого необходимо знать классификацию, отличительные признаки и возможности каждого из хроматографических методов анализа.

Классификация

Хроматографические методы классифицируется по следующим трем основным признакам:

1. По механизму разделения компонентов смеси.
2. По технике эксперимента.
3. По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.

Классификация по механизму разделения.

1. Адсорбционная хроматография – основана на различной адсорбции компонентов разделяемой смеси. Пример 1. Через стеклянную трубку-колонку,

наполненную адсорбентом (силикагелем), пропускают раствор, содержащий смесь ионов.

В силу того, что ион меди(II) лучше адсорбируется силикагелем, чем кобальт(II), верхняя часть колонки окрасится в сине-голубую окраску, постепенно переходящую в розовую.

Легко догадаться, что сине-голубая окраска присуща ионам меди(II), а розовая – кобальту. Если колонку промыть водой, эти окрашенные зоны разделяются между собой и проявляются более четко.

Пример 2. Ионы свинца(II) и ртути (II) так же различаются сорбционной способностью: свинец (II) сильнее удерживается адсорбентом, чем ртуть(II). Однако из-за того, что оба эти иона бесцветны, их разделение не заметно. В таких случаях разделенные, но бесцветные хроматографические зоны проявляют (индикация) специальными реагентами-проявителями.

В данном случае колонку промывают разбавленным раствором йодида калия. При этом ионы свинца образуют желтую зону йодида свинца (II), а ртути – красную зону йодида ртути (II), таким образом в адсорбционной хроматографии разделение происходит в силу различной сорбционной способности компонентов смеси.

2. Распределительная хроматография – основана на разделении компонентов смеси (А и В) в зависимости от их коэффициентов распределения между двумя не смешивающимися фазами. Пример, смесь веществ А и В имеет следующие величины коэффициентов распределения:

$$K_A = \frac{C_{A \text{ (в подвижной фазе)}}}{C_{A \text{ (в неподвижной фазе)}}} = 9,0 \quad K_B = \frac{C_{B \text{ (в подвижной фазе)}}}{C_{B \text{ (в неподвижной фазе)}}} = 0,1$$

Концентрация вещества А в подвижной фазе в 9 раз больше, чем в неподвижной фазе. Концентрация В, наоборот, в неподвижной фазе в 10 раз больше, чем в подвижной фазе. Вещество А – лучше растворимое в подвижной фазе, продвигается по колонке быстрее, а вещество В удерживается в неподвижной фазе из-за маленькой величины его коэффициента распределения

(примером может служить хроматография в тонких слоях). В распределенной хроматографии в качестве неподвижной фазы часто используют слой высококипящей жидкости, нанесенной на твердый носитель (сорбент). В качестве подвижной фазы элюента используют различные газы или растворители, не смешивающиеся с неподвижной жидкой фазой. Такое разделение используется в стационарных приборах – газо-жидкостных или современных жидкостно-жидкостных хроматографах.

3. Осадочная хроматография – основана на разделении смеси в зависимости от растворимости (то есть величины PP) образуемых осадков. Наиболее простой вариант хроматографии – осадочную хроматографию на бумаге вы будете выполнять на практических занятиях.

4. Пиковая хроматография – разновидность бумажной осадочной хроматографии, отличающийся тем, что в ней применяется восходящая элюентная (подвижная) фаза, благодаря которой получают пятна в виде пиков, площадь которых пропорциональна количеству определяемого компонента в пробе.

5. Гель хроматография – (ситовая хроматография) основана на разделении смеси в зависимости от размеров молекул. Механизм разделения заключается в следующем: Через колонку, содержащую набухшие частички геля (желатина) пропускает раствор анализируемого вещества (часто это раствор биополимера с неоднородными размерами молекул). Молекулы малого размера проникают в поры набухшего геля, а крупные молекулы вымываются растворителем быстрее, чем мелкие молекулы, застрявшие в порах геля, то есть происходит разделение или иначе говоря, сортировка молекул по их размерам, то есть колонка в данном случае выполняет роль своеобразного сита. Поэтому метод называется молекулярными ситами. Применяется для фракционирования биополимеров по молекулярным весам.

6. Ионнообменная хроматография (вытеснительная) – основана на обратимом обмене ионов анализируемой смеси с ионогенными группами сорбента. *Сорбенты, способные к ионному обмену, называются ионитами.*

Иониты разделяются на катиониты и аниониты, в которых анионы вещества обмениваются на гидроксильную группу.

Классификация хроматографических методов по технике эксперимента

КОЛОНОЧНАЯ – проводится в колонках, то есть в стеклянных или металлических трубках, заполненных сорбентом.

ПЛОСКОСТНАЯ – проводится на полоске фильтровальной или хроматографической бумаги, такой метод называется *бумажной хроматографией*. *Плоскостной* называют также хроматографию, проводимую на тонком слое сорбента, таким образом

Плоскостная

Бумажная

1. Восходящая

2. Нисходящая

3. Радиальная

Тонкослойная

а) с закрепленным слоем сорбента

б) незакрепленным слоем сорбента

1) Одномерный

2) Двумерный

Плоскостная бумажная хроматография, в зависимости от направления движения элюентной фазы, делится на: 1) Восходящую, 2) Нисходящую, 3) Горизонтальную или радиальную.

В тонкослойной и пиковой хроматографии используется восходящая элюентная фаза. Двумерная хроматография применяется для анализа более сложных смесей. Хроматографирование проводится в двух различных элюентах под углом 90^0 . Первый элюент производит предварительное разделение компонентов, второй – окончательное.

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фазы хроматографические методы разделяются на 4 основные вида:

Таблица № 8

Неподвижная фаза	ГАЗ	Жидкость	Механизм разделения
твердое тело	Газо-адсорбционная хроматография Г.А.Х.	Жидкостно-адсорбционная хроматография Ж.А.Х.	Адсорбционный
жидкость	Газо-жидкостная хроматография Г.Ж.Х.	Жидкостно-жидкостная хроматография Ж.Ж.Х.	Распределительный

ГАХ и ГЖХ выполняются на стационарных приборах, с которыми ознакомим вас в конце следующего семестра. ТСХ, ионнообменная, осадительная и пиковая хроматография, в которых происходит адсорбция компонентов смеси из подвижной жидкой фазы (элюента) в неподвижную твердую фазу (сорбента), являются примерами жидкостно-адсорбционной хроматографии. В ЖАХ через колонку, наполненную твердым сорбентом, под давлением пропускают подвижную жидкую фазу. При внесении пробы смеси в поток жидкого носителя в хроматографической колонке происходит процесс многократного перераспределения разделяемых веществ между подвижной (жидкой) и неподвижной твердыми фазами. Вещество (А), имеющее большое сродство к подвижной фазе, выходит из колонки (беговой дорожки) первым, а вещество (В), имеющее большее сродство к сорбенту, задерживаются (а в случае колоночной хроматографии при непрерывном пропускании элюента выходит из колонки значительно позже первого вещества (А)), таким образом происходит четкое разделение смеси вещества А и В на компоненты А и В.

Жидкостно-жидкостная хроматография основана на явлении экстракции. В этом методе твердую пористую подложку-сорбент предварительно смачивают высоко-кипящей жидкостью, не смешивающуюся с подвижной

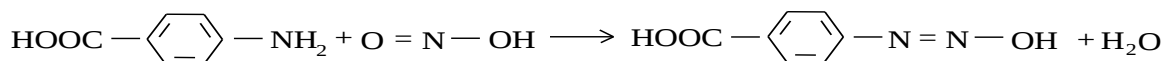
жидкой фазой (элюентом). Слой жидкости с высокой температурой кипения, нанесенный на твердый сорбент, выполняет роль неподвижной фазы. Через колонку, наполненную сорбентом с жидкой неподвижной фазой, под давлением пропускают жидкий элюент, который не смешивается с жидкостью на сорбенте. Проба смеси АВ разделяется между элюентом и жидкой неподвижной фазой. На выходе из колонки сначала получают фракцию раствора вещества А, а затем вещества В, в жидком элюенте которую детектируют (т. е. определяют) инструментальными методами. Жидкостная хроматография – универсальный метод химического анализа. Этот вид хроматографии только начал развиваться и ему принадлежит большое будущее, благодаря высокой чувствительности, избирательности и универсальности. Важным преимуществом метода жидкостной хроматографии является возможность проведения процесса разделения при комнатной температуре, что имеет большое значение при исследовании белков, аминокислот и др. неустойчивых биологических объектов.

Хроматография в тонких слоях

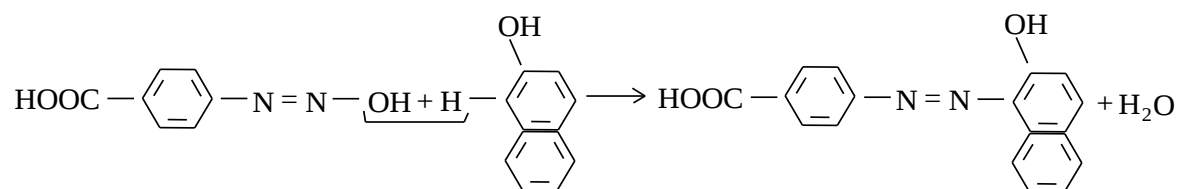
Главное преимущество хроматографических методов заключается в экспрессности (то есть быстроте). Наиболее употребительным и простым по выполнению метод бумажной и тонкослойной хроматографии. Тонкослой-ная хроматография (ТСХ) относится к элюентной хроматографии. В ней используют готовые пластинки на фольге, или наносят тонкий слой неподвижной фазы на стеклянные пластинки. Нанесение адсорбента проводят двумя способами: 1) на пластинку насыпают сухой сорбент (порошок оксида алюминия, крахмала или силикагеля) и затем разравнивают его стеклянной палочкой с надетыми на края кольцами из резиновой трубки (чтобы слой сорбента имел одинаковую толщину с незакрепленным слоем); 2) по второму методу получают закрепленный слой, для чего адсорбент смачивают водой, добавляют 5% гипса, полученную кашицу ровным слоем наносят на пластинку и высушивают.

Техника хроматография в тонких слоях: с нижнего края хроматографической пластинки на расстоянии 1,5 см вычерчивают карандашом стартовую линию. На стартовую линию, с помощью капилляра, наносят, на расстоянии 1 см, каплю раствора пробы (неизвестного состава, то есть анализируемого раствора) и меток (то есть стандартные растворы свидетелей, наличие которых в анализируемой смеси предполагается). Пластинку подсушивают на воздухе и помещают в хроматографическую камеру, представляющую собой стакан с притертой крышкой. Уровень элюентного раствора должен быть ниже линии старта. Подвижная фаза элюента, поднимаясь вверх по хроматографической пластинке, производит разделение компонентов смеси в силу их сродства к элюенту и адсорбенту. Когда линия фронта элюента достигнет 10 см, пластинку вынимают из колонки, высушивают и опрыскивают раствором проявляющего реактива. Для смеси изомеров аминокислот используют элюент, состоящий из смеси хлороформа и уксусной кислоты в соотношении 8:1.

При анализе o,m,p изомеров аминокислот хроматограмму опрыскивают сначала раствором №1 (смесь 1% растворов нитрата и кислоты), при этом происходит реакция диазосочетания:



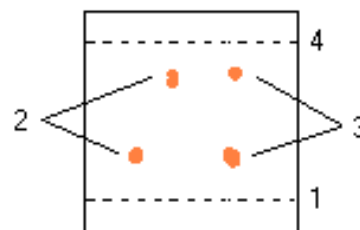
а затем опрыскивают раствором №2 (смесь 0,5% карбоната натрия и 0,1% β-нафтола), при котором проявляются пятна оранжевого цвета вследствие образования азокрасителей.



Положение пятна на хроматограмме определяется величиной R_f , которая дает качественную характеристику анализируемого вещества. Величина R_f есть отношение расстояния (а) – от линии старта до центра пятна на расстояние (в) – от линии старта до фронта $R_f^{\text{орто}} < R_f^{\text{мета}} < R_f^{\text{пара}}$

Тонкослойная хроматография.

1. Стартовая линия.
2. Пятна "Свидетелей" (стандартных веществ).
3. Пятна разделившихся веществ в смеси.
4. Линия фронта.



R_f величина, характерная для данного соединения на данном сорбенте, в данной системе растворителей и зависит от ряда условий. 1) Количество нанесенного вещества. Большие количества пробы дают заниженную величину, а очень малые количества соединений могут быть слабо заметны или вовсе не проявляться. 2) Длина пробега элюента зависит от природы растворителя, от его сорбирующей способности. 3) Положение стартовой линии почти не зависит от температуры. В связи с этим, для надежности идентификации веществ при определении принимают метчики (свидетель), а положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношений значений исследуемого вещества к значению R_f свидетеля: $R_s = R_f / R_{f \text{ свидетеля}}$

При идентичности определяемого вещества "свидетелю" это отношение равняется единице. В указанном на рисунке примере величины компонентов смеси (3) совпадает с величинами R_f метчиков "свидетелей" орто- ($R_f = 0,9$) и мета- ($R_f = 0,2$) изомеров аминбензойной кислоты. Следовательно, анализируемая смесь состоит из орто- и мета- изомеров аминбензойной кислоты. Иногда при сложном составе пробы не удастся разделить ее с помощью одного растворителя, тогда применяют двумерную хроматографию. В угол квадратного листа хроматографической пластинки наносят раствор пробы и хроматографируют сначала в одном элюенте, затем, повернув хроматограмму на 90° , в другом направлении. Первый элюент производит предварительное разделение компоненты пробы, второй – окончательное (рис. 5) Двумерная хроматография в тонких слоях.

При анализе смеси веществ методом хроматографии необходимо подобрать элюент и проявляющие реактивы. Подбор элюента системы растворителей

осуществляют, ориентируясь на растворимость соединений катионов и анионов в растворителе. При этом учитывают, что при хорошей растворимости солей катионы и анионы двигаются по хроматограмме вслед за фронтом растворителя и разделения не произойдет, при полной нерастворимости вещества остаются на старте. Оптимальной является незначительная растворимость их компонентов в системе растворителей. В связи с этим широкое применение получили различные органические растворители, их смеси с водой. В систему растворителей, предназначенных для разделения катионов, часто вводят растворы соляной, азотной кислоты, аммиак, пиридин, для разделения в бумажной и тонкослойной хроматографии чаще всего применяют системы растворителей. Например, для разделения и определения смеси катионов по ТСХ используют смесь растворителей ацетона - 3 н, аммиака (носитель-крахмал), для разделения анионов: ацетон + 3 н, аммиак (носитель крахмал). Затем подбирают проявляющий реактив. При выборочном обнаружении отдельных катионов используют одну из цветных капельных реакций. Например, алюминий обнаруживают на хроматограмме, опрыскивая раствором ализарина, никель(II) – диметил-глиоксисмом, железо (III) – тиоционатом, то есть роданидом аммония и т.д. При необходимости обнаружения серии катионов или анионов используют групповые реактивы, дающие окрашенные соединения; со многими из них чаще всего для катионов применяют комплексообразующие реактивы раствора дитизона (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+})

8-оксихинолина (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn , Hg) для анионов – растворы основных красителей. Для повышения чувствительности обнаружения хроматограммы после опрыскивания выдерживают в парах аммиака и просматривают как в видимом, так и в ультрафиолетовом свете. Многие комплексы металлов с 8-оксихинолином, дитизоном обладают люминисцентным свечением в УФ свете. Пример, при разделении смеси катионов в элюентном 0,4% в ацетоне с добавкой 0,5% раствора ацетил

ацетона. Высота подъема пятен от соответствующих катионов уменьшается в ряду: элюент 0,4% HCl в ацетоне: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Al}$

Полученную хроматограмму высушивают, затем проявляют парами аммиака и опрыскивают раствором 8-оксихинолина. При обработке парами аммиака проявляются пятна от ионов Co^{2+} (синяя), Cr^{3+} (зеленая), Ni^{2+} (светло-зеленая). При опрыскивании 8-оксихинолином проявляются пятна Fe (III) (коричневая), Zn (II) (розовая), Co (II) (розовая), Mn (II) (оранжевая) и при наблюдении хроматограммы под УФ-облучением обнаруживаются пятна Zn (II) (желтое свечение), Al (III) (светло-желтое свечение).

ХII. Количественный анализ. Классификация. Гравиметрический анализ.

Цель и задачи количественного анализа

Аналитическая химия – наука о методах определения качественного и количественного состава веществ и материалов.

Цель количественного анализа заключается в установлении количественного состава вещества и его идентичности (соответствия) эталонному (стандартному образцу). Характеристика чистоты продуктов химических препаратов, лекарственного сырья и других материалов.

Задача количественного анализа состоит в разработке новых и совершенствовании существующих методов анализа.

От характеристики веществ зависит их пригодность к применению. Например, для внутривенного введения используют 0,9 % р-р NaCl, снижение или увеличение концентрации NaCl приводит к нежелательным последствиям для больного человека. Температура плавления лекарственного препарата камфоры 178,4, изменение температуры его плавления свидетельствует о наличии примеси в препарате и, следовательно, о невозможности его применения.

Поэтому количественный анализ – основное средство определения качества вещества и материалов, который зависит от количества основных компонентов, примесей.

М.В. Ломоносов, который впервые в науку ввел использование весов и создал закон сохранения массы, является основоположником количественного анализа. Работы великих русских учёных Д.И. Менделеева, Меншуткина, Курнакова, а также советских ученых Тананоева, Виноградова, Алимарина, Хлопина и др. имеют огромное значение в становлении и развитии науки о количественном анализе.

Основные принципы количественных определений (классификация)

Выделены три основных принципа количественных определений:

1. Измерение количества продукта химической реакции, (по массе осадка, объему выделяющего газа). Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рассчитать количество (концентрацию или массу) определяемого вещества (Гравиметрические методы).

II. Измерение объема реагента (газа или раствора), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым веществом. При этом реагент – (раствор реактива) добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквивалентности химической реакции. Зная концентрацию и объем израсходованного реагента, по закону эквивалентов рассчитывают количество определяемого вещества (объемные методы).

III. Измерение физических свойств определяемых веществ или продуктов их химической реакции: плотность, цвет и глубина окраски, электропроводность и т.д.) Интенсивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества (Инструментальные методы анализа).

Различают химические и инструментальные методы количественного анализа. В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта – *гравиметрические методы*, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с определяемым веществом – *волюмометрические* (объемные) методы.

Условия проведения количественного анализа. Требование к реакциям, применяемым в количественном анализе

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий:

1. Должна быть подобрана подходящая аналитическая реакция или физическое свойство вещества.

2. Правильно выполнены все аналитические процедуры.

3. Применены достаточно надежные способы измерений результатов анализа. *Реакции*, применяемые в количественном анализе, *должны отвечать следующим требованиям:*

1. Реакция должна быть стехиометричной и протекать до конца. (Например, нельзя определить гравиметрически ион калия винной кислотой, т.к. растворимость гидротартрата калия 3,4 г/л BaSO_4 можно определить гравиметрически, т.к. растворимость BaSO_4 $1 \cdot 10^{-5}$ г/л,) а для этого ПР образующего осадка должна наименьшей.

2. Применяемая реакция должна иметь выраженный и устойчивый аналитический эффект (резкое и устойчивое изменение цвета, pH раствора и т.д.).

3. Окончание реакции должно определяться легко и точно. (Пример. Конец реакции нейтрализации, то есть эквивалентная точка определяется точно и надежно pH метрами ($\text{pH}=7$)).

4. Растворы реагентов должны иметь точную концентрацию, а для этого:

а) Иметь большую молярную массу (что позволяет снизить ошибки, возникающие при взвешивании).

б) Постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющийся при хранении, высушивании, взвешивании.

с) Легко очищаться кристаллизацией.

д) Быть устойчивым к окислению и не поглощать влагу и углекислый газ из воздуха.

5. Все процедуры проводить с особой точностью и аккуратностью. Помнить, что любые потери вещества при проведении процедур анализа приводят к искажению результатов.

6. Перед проведением измерений в мерной посуде, на аналитических приборах-весах, фотоколориметрах и т.д., необходимо провести их калибровку.

7. При выполнении инструментальных методов анализа используют достаточно интенсивные физические свойства веществ.

8. Результаты количественного анализа подвергают математической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

При количественном определении возможны следующие ошибки.

1. Случайные ошибки – обусловлены неаккуратностью проведения тех или иных операций количественного анализа. Для исключения случайных ошибок проводят повторные (трехкратные) измерения и вычисляют среднеарифметическую величину.

2. Систематические ошибки – обусловлены неточностью измерительной аппаратуры, мерной посуды или аналитических весов. Для исключения систематических ошибок проводят так называемый холостой опыт, то есть калибровку измерительного устройства и контрольный опыт – количественное определение с заведомо известным точным количеством (чистого) определяемого вещества.

Гравиметрический анализ

Классификация и сущность гравиметрического анализа.

По способу получения продукта реакции гравиметрические методы делятся на:

1) Химиогравиметрические – измерение массы продукта химической реакции (метод осаждения или отгонки).

2) Электрогравиметрические – измерение массы продукта электрохимической реакции (электролиз, измерение массы электрода).

3) Термогравиметрические – измерение массы образца при термическом воздействии. Основная операция гравиметрического анализа – точное

взвешивание на аналитических весах. Таким образом, сущность гравиметрического анализа сводится к точному взвешиванию продукта реакции и расчету по нему количества определяемого вещества.

Основы гравиметрического анализа.

Название метода происходит от латинского слова *gravitas* – вес. При гравиметрическом анализе из навески вещества получают осадок или остаток, который взвешивают.

Навеском – называют небольшое количество образца анализируемого вещества или материала, которое взвешивается точно (до 4 го знака после занятой) и далее количественно подвергается всем аналитическим операциям. Существует 3 типа химиогравиметрических определений.



I тип весовых определений: определяемую часть (например, золу) количественно выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают. Все остальные компоненты отгоняются обжигом и прокалыванием навески.

Пример – задача: Определить процент зольности угля, если при обжигании его навески 2,4257 г, остается зола 0,3124 г.

Решение: из 2,4257 г. навески получено 0,3124 г. золы, тогда в 100 г навески содержится % золы:

$$\% \text{ золы} = 100 * 0,3124 / 2,4257 = 12,8 \%$$

$$\% \text{ зольности} = B_{\text{зола}} * 100 / A$$

где, В – масса золы, А – навеска.

II тип, метод отгонки. а) В косвенном методе отгонки определяемую составную часть (например, воду из кристаллогидратов) количественно

удаляют из анализируемого вещества, а остаток взвешивают, то есть взвешивают массу остатка после отгона летучих веществ.

Пример – определение влажности лекарственного сырья или определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате.

Задача. Навеска кристаллогидрата = 2,1820 г. после высушивания стала равной =1,9455. Рассчитать процентное содержание воды.

Решение: $m_1 = 2,1820$ г.; $m_2 = 1,9455$ г.; $m_{H_2O} = m_1 - m_2 = 0,2365$ г.

$\% H_2O = (m_1 - m_2) \cdot 100 / m_1 = 0,2365 \cdot 100 / 2,1820 = 10,83\%$

где, m_1 – навеска кристаллогидрата;

m_2 – вес безводной соли после высушивания до постоянной массы.

б) В прямом методе отгонки – определяемое вещество отгоняют, отгоняемые газы поглощают поглотителями (адсорбентами) и взвешивают поглотитель до и после анализа. По прибавке в массе поглотителя ($m_1 - m_2$) определяют количество отгона летучего вещества. Пример для определения процентного содержания углерода и водорода в органических соединениях точную навеску образца сжигают в потоке воздуха, очищенного от CO_2 и H_2O .

Продукты сжигания, те пары CO_2 и H_2O пропускают через U образные трубки с поглотителями кристаллической щелочи и без водного хлорида кальция. Массы трубок увеличиваются пропорционально количеству поглощенных паров воды углекислого газа.

Задача рассчитать % C и %, H если из навески 0,5 г выделился.

$m_2 - m_1 = 0,88$ г углекислого газа и $(m_2 - m_1) CaCl_2 = 0,18$ г воды

1) $44 (CO_2) \rightarrow 12$ г (C)

2) 0,5 г навеска $\rightarrow 100\%$

0,88 г $\rightarrow X$ (C) = m_C

0,24 г углерода $\rightarrow \% C$

$$m_C = \frac{0,8 \cdot 12}{44} = 0,24 \text{ г}$$

$$\% C = \frac{0,24 \cdot 100}{0,5} = 48\% C$$

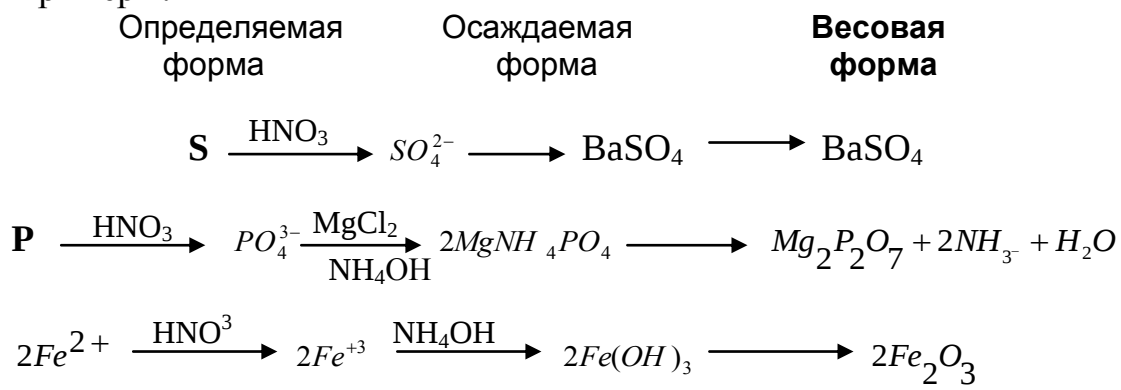
$$\% C = \frac{(m_2 - m_1) M_A \cdot 100}{M_b \cdot a}$$

Объединив обе пропорции, где $(m_2 - m_1)$ – масса поглощенного газа. M_A – мол. масса анализируемого вещества. M_b – весовой формы, т.е углекислого газа, а – навеска, взятая для анализа.

Аналогично рассчитаете % Н=4 %. Расчет проведите самостоятельно. Весовые определения методом отгонки выполняются сравнительно просто, однако в большинстве случаев не удастся выделить определяемую составную часть в чистом виде методом отгонки. Например, невозможно выделить из лекарственного растения S,P и взвесить в чистом виде.

Такие количественные определения проводятся более сложным III типом, весовые определения – методом осаждения.

Примеры:



Определение III типа весовых определений: Определяемую составную часть (S, P, Fe ит т.д.) количественно превращают химическим способом в такое химическое соединение, в виде которого оно может быть взвешено. В методах осаждения расчет количественного содержания определяемого элемента проводят по массе полученного осадка. Гравиметрический анализ по методу осаждения состоит из следующих *последовательных* операций:

1. *Отбор средней пробы:* Из различных участков партии лекарственного сырья отбирают генеральную пробу в количестве 400-600 гр. Для того, чтобы генеральная проба была представительной, в ней должны быть представлены все участки лекарственного растения (корень, стебель, листья).

Генеральную пробу измельчают, перемешивают и уменьшают ее количество до лабораторной пробы (2,5 г) способом квартования.

Сущность квартования – измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на 4 части. Две противоположные части оставляют, с остальными двумя частями повторяют квартование до размеров лабораторной пробы.

2. Расчет навески: Навеску рассчитывают, исходя из оптимальной массы весовой формы и фактора пересчета F. Фактор пересчета (или аналитический фактор) есть отношение произведения молярной массы определяемой формы на его стехиометрический коэффициент к произведению молярной массы весовой формы на его стехиометрический коэффициент

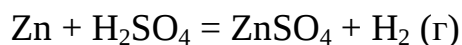
$$F = \frac{mM_A}{nM_{A_mB_n}} \quad \text{для весовой формы состава } A_mB_n$$

где, m и n – стехиометрические коэффициенты. **Расчетная формула оптимальной массы** определяемого элемента для получения весовой формы массой (в) $a = v \cdot f$. Если навеска содержит всего лишь несколько процентов определяемого элемента навеску - а - вычисляют по общей формуле.

$$a = \frac{b \cdot F \cdot 100}{\%A}$$

где, а – навеска образца, в – оптимальная масса весовой формы, **0,5 г** для кристаллических, **0,1 г** для морфных осадков. %A – процентное содержание анализируемого вещества в навеске –а. F – аналитический фактор.

3. Растворение навески. Выбирают легко летучий растворитель. Количество растворителя в миллиметрах рассчитывается на основании химического уравнения по формуле



$$V_p = \frac{1,5 \cdot a \cdot mM_p \cdot 100}{nM_A \cdot \rho \cdot \%}$$

где, V_p – объем растворителя в мл.

а – навеска образца, растворимая в объеме,

M_p – молярная масса растворителя,

M_d – молярная масса растворяемого вещества,

% – процентная концентрация растворителя,

ρ – плотность растворителя.

4. *Осаждение.* Используют летучие осадители

Объем осадителя рассчитывают по формуле:
$$V_o = \frac{1,5 \cdot a \cdot m M_o \cdot 100}{n M_A \cdot \rho \cdot \%}$$

Рассчитать объем 49% HNO_3 $\rho=1.31$, необходимый для растворения 10 г серебряной монеты.

где, V – объем осадителя в мл.

1,5 – коэффициент 1,5 краткого избытка осадителя для полноты осаждения.

a – навеска образца

$M_o M_A$ – молярные массы осадителя и анализируемого вещества с их стехиометрическими коэффициентами – плотность и % – процентная концентрация осадителя.

Решить задачу и доказать необходимость 1,5 избытка осадителя.

а) Требования, предъявляемые к осадителю:

1. Выбирают тот осадитель, который наиболее полно осаждает определяемое вещество.

Пример ПР: $ПР_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $ПР_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $ПР_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$

Следовательно, ион свинца (II) наиболее полно осаждается сульфидом аммония или сероводородом.

2. Следы осадителя должны хорошо отмываться.

3. Предпочтение отдают летучим осадителям: аммиак, сульфаммония, сероводород.

б) Требования к осаждаемой форме.

1. ПР осадка должна быть порядка $10^{-6} - 10^{-8}$.

2. Осадок должен быть крупнокристаллическим.

3. Осадок должен легко переводиться в весовую форму.

в) Требования, предъявляемые к весовой форме.

1. Весовая форма должна отвечать точной формуле.
2. Должна быть устойчива к действиям атмосферы и нагреву при высоких температурах.

Осаждение проводят из подогретых растворов в целях коагуляции коллоидных частиц и понижения адсорбции примеси

5. Фильтрование и промывание осадка.

Используют беззольные фильтры, поэтому такие фильтры не влияют на вес осадка после обжига и прокаливания. Вещества, взаимодействующие с фильтром при обжиге (например AgCl), фильтруют в тиглях Гуча или стеклянных фильтрах Шотта.

Для ускорения фильтрования сначала пропускают через фильтр маточный раствор, затем в стакане декантируют осадок небольшими порциями растворителя H_2O и полностью переносят на фильтр. Малорастворимые осадки, типа BaSO_4 можно промывать горячей водой. Если осадок частично растворим, например PbSO_4 , его промывают разбавленным раствором соляной кислоты. Докажем необходимость 3-кратного промывания. Пусть в 100 мл раствора с осадком имеется 10 г примеси.

- 1) После фильтрования 1 мл. раствора удерживается на фильтре с осадком X_0 гр примеси.

Примеси 100 мл раствора – 10 гр примеси

1 мл раствора – x

0,1 г примеси остался на фильтре.

- 2) Прибавляют к осадку на фильтре 10 мл растворителя. После фильтрации, которой снова удерживается 1 мл на фильтре.

Если в 10 мл содержатся 0,1 г примеси, $x_1 = \frac{0,1}{10} = 0,01$

то в оставшейся 1 мл _____ x_1

Такая масса примеси уже ниже предела чувствительности аналитических весов. Дальнейшее промывание необязательно.

6. Высушивание и прокаливание.

Высушивание проводят в сушильных шкафах при $t=100-120$ в бюксах. Прокаливание проводят в муфельных печах до постоянной массы.

7. Взвешивание проводят: на аналитических весах, уточнив примерный вес на технических весах. Перед взвешиванием тигель остужают на мраморной плите, охлаждают в эксикаторе. Если результаты двух последних измерений отличаются не более, чем $+0,0002$ грамма, это указывает на достижение постоянной массы.

8. Расчет результатов анализа. Содержание определяемого вещества в граммах и в процентах рассчитывают по формулам.

Масса опред. вещества – а $m_A = b \cdot F$

в навеске весовой формы (b)

Процентное содержание определяемого вещества

$$\%A = \frac{b \cdot F \cdot 100}{a} \quad \text{в навеске – а}$$

Преимущества и недостатки метода гравиметрии

Метод считается самым точным. Точность гравиметрических определений составляет 0,01-0,005%. Поэтому в ряде случаев метод считается арбитражным при определении спорных результатов по другим методам. Основным недостатком метода является трудоемкость операции гравиметрии, на проведение которой требуются много времени.

Гравиметрию применяют при анализе большинства веществ и фарм/препаратов. Наиболее часто используют для определения количества летучих веществ и воды, а также зольности препаратов.

XIII. Теория образования осадка. Соосаждение. Виды соосаждения.

Роль коллоидных растворов в химическом анализе. Коагуляция и пептизация осадков

Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки

Одним из основных аналитических эффектов химических реакций является появление осадков. Осадки, особенно если они окрашены, легко фиксируются визуально. Осаждение позволяет разделять вещества. Процесс осаждения может быть охарактеризован количественно. Эти и другие параметры осадков послужили основной серией аналитических методов, предназначенных для обнаружения, определения и разделения веществ. Осадки классифицируются на: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ – которые получаются при постепенном охлаждении, как правило, ненасыщенных растворов, АМОΡФНЫЕ – рыхлые хлопьевидные осадки, образующиеся в результате быстрого осаждения, как правило, пересыщенных растворов.

Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств

Малая растворимость веществ и их способность выпадать в осадок тесно связана со свойствами элементов, образующих осадок. Следует отметить некоторые общие закономерности, связывающие характеристики ионов и растворимость их соединений.

У ионов с одинаковой зарядностью растворимость их соединений снижается по мере увеличения радиуса иона и уменьшения электростатической характеристики (отношения квадрата ядро на радиус атома). Это связано с увеличением поляризуемости катиона и возрастанием степени ковалентности связи. Например, в ряду сульфатов кальция, стронция, бария растворимость уменьшается параллельно увеличению радиуса и уменьшению отношения z/z .

Сульфаты	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
Радиусы иона в нанометрах (нм)	0,104	0,120	0,138
Z^2/z	38,5	33,8	29
Растворимость м/л	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Закономерность подобного типа наблюдается, в основном, по группам соединений для сульфидов, галогенидов, селенидов и других солей при условии аналогии электронных оболочек ионов. При возрастании степени окисления элемента растворимость его часто понижается. Например, подобную закономерность можно отметить гидроксидов железа.

$$P_{\text{Fe(OH)}_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3 \quad P_{\text{Fe(OH)}_3} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль / дм}^3$$

В тоже время растворимость многих соединений с увеличением степени окисления часто возрастает в связи с изменением химических свойств ионов. Осадки легче образуются при взаимодействии катионов с анионами, имеющими большой радиус и легко поляризующихся. В частности, большинство осадков образует крупные анионы кислородных кислот Р-элементов карбонаты, фосфаты, силикаты, арсенаты и другие.

Легкая поляризуемость аниона связана с увеличением ковалентности связи. Хотя и в зависимости от формы и размера частиц осадки разделяются на кристаллические и аморфные, строгой грани провести нельзя, так многие осадки при растворении под микроскопом имеют кристал-частицы. Свойства осадков определяются их химическим составом и гранулометрическими характеристиками (-размером и формой частиц) осадка. От этих характеристик зависит скорость осаждения и созревания осадка и скорость фильтрации, отделения осадка от маточного раствора. Эти три свойства имеют особо важное значение для количественного гравиметрического анализа, большинство методов которого основано на осаждении веществ.

Чтобы анализ был точным и прошел быстрее, необходимо полное осаждение вещества в виде крупных кристаллов или же получение плотного аморфного осадка. В этих случаях осаждение и фильтрация проходит быстро и осадок легко промывается. Если же осадок получается мелкокристаллическим или имеет рыхлую аморфную структуру, он медленно оседает, забивает поры фильтра и с трудом промывается. Растворимость веществ в значительной

степени определяется полярностью их молекул и молекул растворителя. По принципу подобное растворимо в подобном, полярные молекулы, хорошо растворимы в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью, то есть молекулы которых полярны (растворимость солей, щелочей, кислот, спиртов в воде). Вещества, молекулы которых не имеют полярности (углеводороды), хорошо растворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (тетрахлористый углерод, бензол, сероуглерод и тогдалсе).

Влияние концентрации солевого состава и pH р-ра на полноту образования осадка было рассмотрено в лекции №3.

Условия получения кристаллических и аморфных осадков

Процесс осаждения кристаллических осадков складывается из образования центров кристаллизации наращивания массы кристаллов. Для ускорения и облегчения кристаллизации в раствор вносят затравку – небольшое количество частиц осадка или протирают стекло палочкой (при этом сольватированные ионы десольватируются и образуют ассоциаты – центры кристаллизации). Важную роль при осаждении играет количество образовавшихся центров кристаллизации. Если их много, образуется много мелких кристаллов, если их мало, кристаллы вырастают в небольшом количестве, но крупные. Количество центров кристаллизации зависит от пересыщения раствора. Более пересыщенные растворы дают быстрое образование большого количества центров кристаллизации, из которых нарастает осадок с мелкими кристаллами. На процесс образования осадков существенное влияние оказывают многие факторы: повышение температуры увеличивает растворимость вещества, раствор пересыщается за счет растворения прежде всего мелких кристаллов, что приводит к увеличению размера кристаллов. Поэтому кристаллические осадки получают из подогретых растворов. При постепенном охлаждении такого подогретого раствора происходит постепенное наращивание массы кристаллов.

Концентрация растворов реагирующих веществ при получении кристаллических осадков не должна быть высокой и слишком малой. Вещества с повышенной растворимостью образуют крупнокристаллические осадки (например, сульфат кальция), так как имеет значительную зону метастабильности, то есть концентрация перенасыщенного раствора значительно выше концентрации его насыщенного раствора.

Скорость взаимодействия реагентов может значительно влиять на размер частиц. При быстром сливании растворов реагентов по всей массе раствора превышает предел метастабильности (пересыщения) и образуется множество мелких кристаллов. Постепенное добавление реагентов осадителя позволяет получить крупнокристаллический осадок. *Время формирования осадка (созревания)*: при нагревании мелкие кристаллы растворяются быстрее, чем крупные и при последующем охлаждении растворившаяся масса вещества осядет на кристаллы. Порядок получения аморфных осадков принципиально отличается и связан с образованием коллоидных частиц. Аморфные осадки с целью предупреждения образования коллоидного раствора рекомендуется осаждать быстро, из возможно более концентрированных перенасыщенных растворов и фильтровать без последующего отстаивания.

Соосаждение. Виды соосаждений.

Сущность соосаждения была рассмотрена в лекции №9 как один из способов концентрирования веществ. Не следует путать совместное осаждение (соосаждение) с последующим (дробным) осаждением, при котором разные катионы последовательно выпадают в осадок одним и тем же осадителем в соответствии с их величинами произведения растворимости, пример: сульфаты бария, стронция и кальция. Загрязнение осадка происходит в силу соосаждения, которое может быть поверхностным – *адсорбционное* или внутреннее – *окклюзия и изоморфизм*. При окклюзии примесь внедряется между узлами кристаллической решетки в дефектные полости и дислокации. Изоморфное соосаждения происходит при замещении осаждаемого иона в узлах

кристаллической решетки его осадка посторонним катионом, радиус которого соизмерим с радиусом осаждаемого иона. Процессы соосаждения могут сильно мешать процессу анализа, нарушая эквивалентность образования осадков. Избавится от явления соосаждения можно несколькими путями:

- 1) промыть осадок раствором осадителя (при этом отмываются поверхностно-адсорбционные ионы)
- 2) перекристаллизация осадка позволяет избавиться от окклюзионных загрязнений.
- 3) соосаждение чаще всего происходит при образовании аморфных осадков с большой поверхностью.

Роль коллоидных растворов в химическом анализе. Коагуляция и пептизация

Процесс осаждения очень часто осложняется образованием коллоидных растворов. В результате их образования соответствующие малорастворимые вещества (например, сульфиды) не могут быть отделены от раствора ни центрифугированием, ни фильтрованием и цель всей операции разделения ионов оказывается не достигнутой. Поэтому приходится принимать меры для предупреждения образования коллоидных растворов или меры разрушения получившихся коллоидных частиц.

Что из себя представляют коллоидные растворы? Если мельчайшие частицы вещества распределить в каком-либо другом веществе, образуется дисперсная система, совокупность разделенных частиц называют дисперсной фазой, а вещество, в котором они распределены – дисперсной средой. Дисперсные системы различают между собой прежде всего степенью дисперсности, то есть размером частиц, чем мельче частицы, тем большей считается степень дисперсности и наоборот. По степени дисперсности различают:

размер частиц в нм

1. Истинные растворы

1 нм

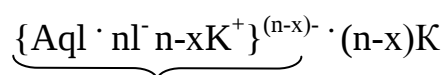
2. Коллоидные р-ры

от 1 нм до 100 нм

3.Суспензии (глинистые р-ры) 100 нм

4.Эмульсии (молоко) 100 нм

В истинных растворах дисперсные частицы представляют собой отдельные молекулы или ионы растворенных веществ. Они настолько малы, что увидеть их под микроскопом нельзя. На глаз истинные растворы однородны. Наоборот, суспензии и эмульсии, а также коллоидные растворы более или менее неоднородны, мутные. Под микроскопом частицы можно различать дисперсной фазой. Крупные частицы суспензии через поры бумажных или стеклянных фильтров обычно не проходят, более мелкие частицы коллоидных растворов просачиваются через эти фильтры. Поэтому отделит фильтрованием через тонкий фильтр дисперсную фазу от дисперсной среды нельзя. Коллоидные растворы, как известно из курса физколлоидная химия, образуются вследствие образования заряженных частиц.



заряженная частица

Если к коллоидному раствору (золю) добавим небольшое количество сильного электролита, то в результате сжатия диффузного слоя частицы золя разряжаются и соединяются в крупные агрегаты. Процесс разряжения коллоидных частиц слипанием их в крупные частицы называется **коагуляцией**, а процесс выпадения разряженных коллоидных частиц в осадок называется **седиментацией**. При промывании таких осадков дистиллированной водой отмывается диффузный слой против ионов и частицы снова становятся заряженными, а одноименно заряженные частицы взаимотталкиваются и осадок снова переходит в раствор с образованием коллоидного раствора. Такой процесс растворения осадка с образованием коллоидного раствора называется **пептизацией**. Поскольку коллоидные растворы препятствуют наиболее полному осаждению анализируемого катиона при анализе методами осаждения, принимают меры, предотвращающие образование коллоидного раствора.

1) Повышение температуры, 2) прибавление раствора электролита хлорида аммония способствует коагуляции коллоидных растворов. Для предотвращения пептизации такие осадки при фильтровании промывают не дистиллированной водой, а растворами электролита (хлорида аммония, соляной кислоты).

XIV. Математическое обработка результатов количественного анализа.

Оценка доверительного интервала результатов анализа

Ошибки количественных определений

Методы количественного анализа (так или иначе) обязательно сопряжены с точными измерениями веса (с точности до $+0,0002$ г) объема ($+ 0,05$ мл) и физических величин на соответствующих физических приборах. Для того, чтобы результаты химического анализа достоверно отображали состав анализируемого материала, необходимо учесть возможное отклонение результатов, обусловленное субъективными или объективными причинами. В связи с этим, методы анализа характеризуются правильностью и воспроизводимостью.

Правильность и воспроизводимость результатов анализа

Правильность – определяет степень близости результата анализа к действительному содержанию вещества. При анализе обычно проводят несколько измерений и вычисляют среднюю арифметическую величину, которая не всегда соответствует действительной величине. ***Правильность отражает разницу между арифметическим и действительным значениями.***

Правильность часто называют абсолютной или систематической ошибкой.

Систематические ошибки – обусловленные степенью правильности (то есть близости среднего результата к среднему арифметическому) – возникают постоянно и вызваны неточностью аппаратуры, мерной посуды. Их устраняют, проверяя и калибруя аппаратуру и посуду с помощью стандартных веществ и

эталонных образцов.

Воспроизводимость – характеризует отклонение отдельных измерений от их средне арифметического значения.

Часто воспроизводимость называют случайной ошибкой, так как она возникает вследствие случайных причин. Среди случайных отклонений выделяют промахи-отклонения с большими значениями, резко отличающиеся от других. В приведенном примере результат пятого опыта отклоняется на абсолютную величину 0,0109. Этот результат не учитывается при подсчете средне арифметического значения.

Различают также абсолютные и относительные ошибки. Абсолютные ошибки выражают в абсолютных цифрах как разницу опытной и теоретической величины.

Абсолютная ошибка = опытная величина – теоретическая величина

$$A = |0,0388 - 0,0420| = 0,0032 \text{ г}$$

Относительные ошибки выражают в процентах от результата анализа контрольного образца.

$$X\% \text{ относительной} = \frac{\text{Абс.ошиб.}}{\text{контрольн.}} \cdot 100 = \frac{0,0032 \cdot 100}{0,0448} = 7,15\%$$

$$\text{ошибка} \quad \text{контрольн.} \quad 0,0448$$

Причины возникновения ошибок количественных определений и их устранение

Ошибки анализа появляются вследствие различных причин, которые можно разделить на ошибки измерений и химические ошибки.

Ошибки измерений. Применяемые в анализе аналитические весы и мерная посуда имеют погрешности. Например, весы обычно имеют точность до четвертого знака после занятой, мерная посуда – пипетки, бюретки, цилиндры, мерные колбы также имеют погрешность в несколько десятых или сотых долей кубического сантиметра. Поэтому перед проведением анализа рекомендуется определить точность аналитических весов и откалибровать мерную посуду. На

точность анализа сильно влияет масса навески вещества и измеряемый объем раствора.

На аналитических весах не рекомендуется брать навески меньше 0,1000 г, иначе сильно возрастает ошибка. При использовании бюреток нужно учитывать, что максимальная точность отмеривания на них находится в пределах $\pm 0,05$ см и определяется объемом одной капли 0,05 см.

Химические ошибки – возникают вследствие неполного протекания химической реакции до конца. Чаще всего из-за неточного установления конца реакции титрования соответствующими индикаторами. Поэтому важно, чтобы выбранная аналитическая реакция отвечала требованиям анализа – протекала до конца и строго стехиометрично. С другой стороны, нужно правильно выбрать индикатор, изменение окраски которого должно указывать на окончание данной химической реакции с большой точностью. Для уменьшения ошибок разного рода с большой точностью любой анализ проводится не менее трех раз с использованием контрольного опыта, который выполняется в одинаковых условиях с его стандартным веществом, с точным количественным содержанием анализируемого вещества. Другой способ исключения ошибок состоит в проведении (слепого) или холостого опыта, то есть без определяемого вещества. Например, для измерения поглощения света растворенным (анализируемым) веществом в параллельный Луч прибора (ФЭК) устанавливают стаканчик (кювету) с чистым растворителем без анализируемого вещества. При этом разность интенсивности света, проходящего по обоим кюветам, соответствует только количеству растворенного вещества.

Статистическое отклонение результатов анализа от средней величины и их математическая обработка

Результаты повторных опытов X_1 до X_n могут отличаться друг от друга вследствие вышеуказанных причин. Если результаты многократных, повторных опытов X отложить по абсциссе, а по ординате нанести число повторений результатов (то есть вероятность ϕ) получается кривая, называемая кривой

Гаусса, указывающая вероятность распределений результатов измерений, которые соответствуют истинной величине. Если проведено небольшое количество измерений (опытов), они случайно могут попасть на разные участки кривой Гаусса, при которой среднее значение может отличаться от истинного. Например, среднее арифметическое из 4 – х величин, но оно не равно истинному.

По мере увеличения количества измерений до 10 -и и более, средняя величина $\bar{X}$; приближается к истинной статической величине $X_{ист.}$. Абсолютно точные результаты, соответствующие действительности, можно получить, только проводя множество измерений, что практически невозможно. Поэтому по результатам 6-10 опытов определяют среднее арифметическое, предварительно отбросив 2 результата, резко отличающиеся от средней величины и представляющие собой промахи случайных ошибок, а остальные 6-7 результатов подвергают математической обработке по следующему алгоритму.

Вычисление доверительного интервала средней величины (адекватность)

Результаты 5-6 параллельных измерений или определений записывают в колонку.

Таблица № 9.

№	X_i	$\bar{X} = \frac{\sum x}{n}$	$X_i - \bar{X}$	$(\frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$t_2 \cdot S_x$	$t_2 \cdot S_x$ в %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	98,10	$\frac{588,89}{6} = 98,15$	-0,05	0,0025	$\sqrt{\frac{0,0229}{6-1}}$ $= 0,0026$	$\frac{6,7610}{\sqrt{6}}$ $= 0,0276$	0,071
2	98,15		-0,00	0,0000			
3	98,22		-0,08	0,0049			
4	98,08		-0,07	0,0049			
5	98,10		-0,05	0,0025			
6	98,24		-0,09	0,0081			
Всего	588,89			0,0229			

Содержание колонок таблицы для статической обработки.

1) Номера параллельных опытов.

2) Измеренные опытные величины $V_{\text{мл}}$ (конкретно процентное содержание анализируемого вещества).

3) Средне арифметическая величина $X = \frac{\text{сумма } X}{n}$

4) Воспроизводимость, то есть отклонение каждой опытной величины от средне арифметической $(X_i - \bar{X})$.

5) Квадраты отклонений величин от средне арифметической.

6) Стандартное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$, где $\sum (X_i - \bar{X})^2$ сумма среднеквадратичных отклонений, n – число проведенных параллельных опытов, учитываемых в математической обработке.

7) Стандартное отклонение среднего $S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$, где S – стандартное отклонение, вычисленное в колонке 6. n – число параллельных опытов.

8) Доверительный интервал для (расчета доверительного интервала), то есть близости средне арифметической величины к истинной, используют так называемый критерий Стьюдента (t-критерий) по таблице, приведен на стр. 34, Пономарев, ч. II, t-критерий отражает степень разброса средней величины.

Эта величина уменьшается с увеличением числа параллельных опытов. Например, используя t – допускаем, что 95% измерений близки средне арифметической. Для расчета доверительного интервала из таблицы t- критерий выбирают значение $t_{0,95}$, соответствующее числу параллельных опытов и умножают его на стандартное отклонение среднего $t_2 \cdot S_x$.

В данном случае для $n=6$ $S_x = 2,5 + 0,276 = 0,071$

Следовательно, интервал на величину

$+ 0,071$ ед. $98,15 \pm 0,071$

9).Выражение доверительного интервала в процентах

$98,15 - 100\%$

$0,071 - x\%$

$t_2 \cdot S_x$ в процентах

$$X\% = \frac{0,071}{98,15} = 0,072\%$$

Представляем полученный результат с доверительным интервалом
 $(98,15 - 0,071) - (98,15 + 0,071) = 98,08 - 98,22$.

Математическая обработка результатов проводится при всех количественных определениях для сравнения с требованиями стандарта. Обычно считают, что вещество отвечает требованиям стандарта, если величина $\bar{X} - t_2 \cdot S_x$ равно или больше $\bar{X}$ стандарта.

XV. Титриметрический анализ. Основные понятия. Классификация.

Требования к реакциям. Кислотно-основное титрование

Сущность титриметрического анализа

Несмотря на высокую точность, гравиметрический анализ является трудоемким и требует большой затраты времени. Тогда как для контроля непрерывных технологических процессов требуются экспрессные (скоростные методы). Самый тщательно выполненный анализ (не смотря на высокую точность) становится бесполезным, если его результаты получены слишком поздно.

Объемные методы анализа имеют огромное преимущество в отношении скорости и простоты выполнения анализа. Например, граммовое содержание количества железа (III) в соли Мора, определение которого по методу гравиметрии требовало много времени, может быть определено методом титриметрии, (при достаточно хорошем навыке работы) в течении нескольких минут.



Определив по измерительному сосуду – бюретке точный объем израсходованного реагента точной концентрации и зная объем раствора определяемого вещества по закону эквивалентности, можно рассчитать нормальность, следовательно, и массу определяемого вещества.

Титриметрический или объемный метод – это метод количественного анализа, в котором необходимо точное измерение объемов растворов веществ, реагирующих между собой. Название метода произошло

от слова титр, что означает концентрацию в г/см^3 , то есть титр – это число граммов растворенного вещества в 1 см^3 раствора и обозначается буквой Т с указанием формулы вещества. Например, $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049 \text{ г/см}^3$ означает, что 1 см^3 данного раствора содержит 0,0049 г серной кислоты.

Сущность титриметрического метода состоит в определении количества вещества в растворе посредством точного измерения объемов стехиометрически (эквивалентно реагирующих растворов, причем концентрация одного из них известна). *Раствор с точной концентрацией называют титрантом. Раствор определяемого вещества называют титруемым раствором.* Сущность основного приема титрического анализа титрования заключается в том, что к определяемому веществу титруемого раствора, то есть титранту, добавляют небольшими порциями раствор титранта при перемешивании, до достижения точки эквивалентности. **Точка эквивалентности** – это такой момент титрования, когда к титруемому раствору прибавлено равноценное (эквивалентное) количества титранта. Т.Э. обнаруживают по различным признакам, чаще всего по изменению окраски раствора индикатора.

Пример, с помощью титранта щавелевой кислоты с точной нормальностью определим точную концентрацию раствора щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина (ф/ф). До тех пор, пока в колбе титрования остаётся хоть небольшое количество кислоты, ф/ф не имеет окраски (т.к. среда кислая). В тот момент, когда всё количество щавелевой кислоты отреагирует с щелочью, следующая (первая избыточная) капля щелочи вызывает окрашивание фенолфталеина в малиновый цвет (то есть "среда щелочная"), что указывает на достижение точки эквивалентности.

Чувствительность и точность метода:

Титриметрическим методом можно определить содержание веществ выше 1%. Точность титриметрического метода уступает гравиметрическому и составляет 0,2%. Однако при правильной работе разница между результатами

гравиметрического и титриметрического анализа не велика. Поэтому, учитывая простоту, методы титриметрии применяются больше, чем гравиметрические. Можно выделить 3 существенных отличия методов титриметрии и гравиметрии.

	В титриметрии	в гравиметрии
Количественное определение проводят:	По объёму израсходованного титранта.	По точному весу получ. осадка.
К определяемому веществу добавляют:	Эквивалентное количество титранта.	1,5 кратный избыток реагента.
Применяют реакции:	Нейтрализации Окисл.; восстановления и другие	только осаждения

Классификация титриметрических методов анализа

По типу применяемой реакции методы титриметрии делятся на

3 группы:

Титриметрические методы:

кислотно-основные методы ..	окислительно- восстановительн	осаждения и комплек- сообразования
-----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------

Как видно из классификации, в титриметрии используются различные типы химической реакции. Однако того чтобы, та или иная конкретная реакция могла служить основой для титрования, она должна отвечать ряду требований.

Требования к реакциям, применяемым в титриметрии

1. Реакция между титрантом и титруемым веществом должна протекать с большой скоростью.
2. Реакция титрования должна протекать количественно, полно, до конца, то есть она должна быть практически не обратимой, с константой равновесия не менее 10^{+8} .

3. При титровании не должны протекать побочные реакции.

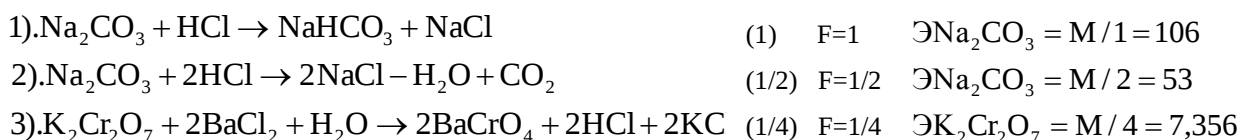
4. Посторонние вещества должны отсутствовать или они не должны взаимодействовать с титрантом.

5. Для определения конца титрования необходимо иметь подходящий индикатор.

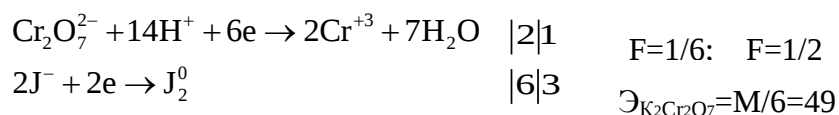
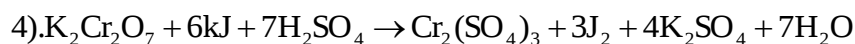
Приготовление рабочих растворов титрантов и их стандартизация

В аналитической химии концентрацию титрантов обычно выражают в молярных концентрациях эквивалента. Молярная концентрация эквивалента, как вам известно, это грамм эквивалента вещества, растворенный в 1 дм³. Следовательно, нужно иметь четкое представление о самом грамм эквиваленте.

Грамм-эквивалентом называют массу вещества, равноценную (Эквивалентную) одному грамм иону водорода, одному грамм иону одновалентного иона, а в реакциях окисления-восстановления одному заряду, отданному или приобретенному в данной химической реакции. Грамм-эквивалент одного и того же вещества в различных реакциях может быть различным.



Одна молекула дихромата калия эквивалентна четырем однозарядным ионам хлора. Поэтому:



Таким образом, надо твердо усвоить, что величины грамм-эквивалента не являются постоянными, а зависят от характера реакции. *Преимущество выражения концентрации в нормальностях заключается в том, что растворы, содержащие равные количества грамм-эквивалентов, реагируют между собой в равных объемах, что значительно упрощает расчеты.*

Рабочие растворы – это растворы титрантов, с помощью которых проводят титрование и определяют концентрацию титруемого раствора. Титр рабочего раствора устанавливают по титру стандартного раствора, то есть раствора установочного вещества.

Стандартные растворы готовят растворением точной навески установочного вещества в мерной колбе и доведением объема раствора до метки.

1. Титр раствора рассчитывают по формуле

$$T = \frac{a}{W} \text{ г / см}^3$$

где a – масса вещества, растворенная в объеме, w – объем мерной колбы.

2. Масса вещества для приготовления стандартного или раствора рассчитывается по формуле

$$a = \frac{\Xi \cdot N \cdot W}{1000}$$

a – масса вещества
 N – нормальность раствора
 w – объем колбы
 Ξ – грамм-эквивалент

3. Расчет нормальности раствора по точной навеске

$$N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\Xi \cdot W} \text{ г} \cdot \text{экв}$$

m_1 – масса стаканчика с веществом; m_2 – масса стаканчика с оставшимися следами вещества после высыпания через воронку в колбу объемом $W \text{ см}^3$; $m_1 - m_2$ – аналитическая масса навески, растворенная в мерной колбе объемом W .

4. Расчет титра из нормальности $T = \frac{\Xi \cdot N}{1000} \text{ г / см}^3$ или из навески $T = \frac{a}{W}$

5. Нормировочный коэффициент

$$K = \frac{N_{\text{истинное}}}{N_{\text{теоретическое}}} N_{\text{истинное}} = K \cdot N_{\text{теор}} = K \cdot 0,1$$

Стандартные и рабочие растворы – это титранты с точными титрами, Готовить растворы стандартов по точной навеске можно только в тех

случаях, когда это стандартные вещество отвечает следующим требованиям:

Требования, предъявляемые к стандартным (установочным) веществам

Вещество, используемое в качестве стандарта, должно быть:

1. Химически чистым и состав его должен соответствовать химической формуле.
2. Устойчивым на воздуха и не поглощать влагу или углекислый газ из атмосферы.
3. Иметь возможно большую молярную массу.
4. Легко растворимым в воде.

Приготовление стандартного раствора. Вывод формулы расчета навески

Рассчитать навеску дигидрата щавелевой кислоты для приготовления 200 см³ G/2= 0,1 н стандартного раствора.

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126 \text{ а.е} \quad M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126}{2} = 63$$

В 1000 мл 0,1 н раствора имеется 0,1 · 63 (N.Э) грамм вещества для 200 мл - а гр.

$$1000 \text{ см}^3 \rightarrow 0,1 \cdot 63 \text{ г} \quad a = \frac{\text{Э} \cdot W \cdot N}{1000} = \frac{63 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 1,26 \text{ г}$$

$$200 \text{ см}^3 \rightarrow a \cdot \text{гр}$$

Взвесив на технических весах 1,26 г дигидрата щавелевой кислоты и уточнив ее вес на аналитических весах, навеску переносят в мерную колбу объемом 200 см, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и добавляют воду до мениска мерной колбы. Часто для приготовления растворов стандартов используют *фиксаналы*.

Фиксанал — это ампула с точным количеством вещества. Растворив содержимое ампулы в мерной колбе емкостью 1 литр, получают раствор точной нормальности, указанной на этикетке фиксанала. Рабочие растворы, не отвечающие требованиям стандарта, готовятся следующим образом. Сначала го-

товят раствор приближенной концентрации, а затем его точную нормальность *устанавливают (стандартизируют)* его титрованием стандарт-ным раствором.

Кислотно-основное титрование

Основано на реакции нейтрализации. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ или $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (ион гидроксония).

В зависимости от применяемого метода нейтрализации титрант классифицируется:

1. Ацидаметрия: титрантом являются растворы кислот.

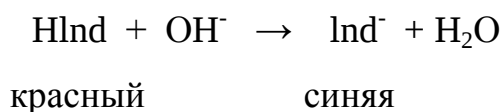
2. Алкалиметрия: титрантом являются растворы щелочей. Поскольку серная или соляная кислоты не отвечает требованиям стандарта, в ацидиметрическом титровании растворы этих кислот стандартизируют раствором кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Безводную соду для приготовления стандартного раствора нельзя применить, так как в процессе взвешивания она поглощает влагу из атмосферы и следовательно, изменяется ее состав. Рабочие растворы щелочи для алкалиметрии так же нельзя приготовить по точной навеске, т.к. они сильно поглощают влагу и углекислый газ из атмосферы при взвешивании и не отвечают требованиям стандарта. Поэтому раствор щелочи готовится приближенной концентрации, а затем стандартизируется раствором дигидрата щавелевой кислоты, отвечающей требованиям стандарта.

	Титранты	Стандарты	Индикаторы
Алкалиметрия	Растворы щелочей	Дигидрат щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Метилоранж фенолфталеин
Ацидиметрия	Растворы кислот	Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Метилоранж, фенолфталеин

XVI. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория индикаторов.

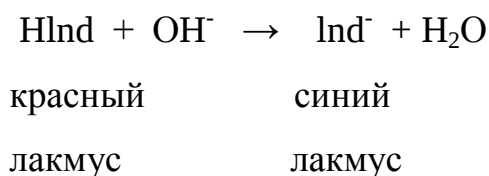
Кривая кислотно-основного титрования, их построение и анализ

Индикаторы кислотно-основного титрования. В реакциях нейтрализации, как вам известно, не происходит изменение окраски раствора. Для установления точки эквивалентности применяют индикаторы. *Вещества, способные изменить свою окраску в узком интервале pH, называются индикаторами кислотно-основного титрования.* К ним относится лакмус, фенолфталеин, метилоранж и многие другие. Интервал pH изменения окраски зависит от природы реагирующих веществ. *Индикаторы метода нейтрализации представляют собой слабые органические кислоты и основания, протонированные (неионизованные) и депротонированные (ионизованные) формы которых имеют различную окраску.* Пример, неионизованная молекула лакмуса имеет красную, а ионизованная синюю окраску.



Обе формы имеют окраску, такие индикаторы называют двухцветными. Если одна из форм индикатора не имеют окраску, ее называют одноцветной. Например, фенолфталеин, который в кислой среде бесцветен, в щелочной среде имеет красную окраску. Существует две взаимодополняющие теории объясняющие изменение окраски индикатора.

Теория индикаторов 1) Согласно *ионной теории*, ионизованная и неионизованная формы индикатора имеют различный цвет



2) Согласно *хромофорной теории*, при изменении pH среды происходит изменение строения молекулы индикатора, связанное с появлением или изменением хромофорных групп.

Хромофоры
(обуславливающие окраску)

Ауксохромы
(усиливающие окраску)



- хиноидная группа

- NH_2 , - NR_3 группа

$\text{O} = \text{N} - \text{N} <$ - *N* окисная группа

$\text{H} - \text{O} - \text{N} <$ - гидросамовая группа

- OCH_3

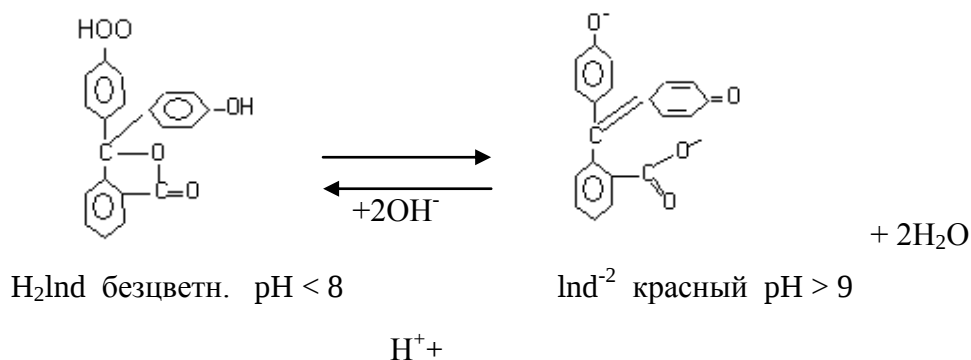
- $\text{N} = \text{N}$ - - азо группа

$= \text{N} - \text{NH}$ - - гидразо группа

и т.д.

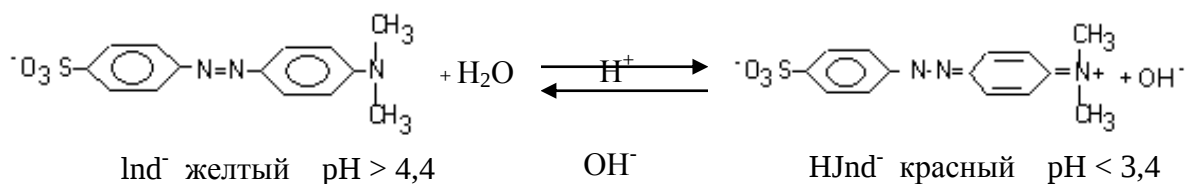
В настоящее время обе эти теории объединены в одну ионно-хромофорную теорию и изменение окраски индикаторов объясняется с позиции протолитической теории. Рассмотрим подробно два наиболее типичных представителя индикаторов реакции нейтрализации.

1) *Фенолфталеин* является представителем *3-фенилметановых индикаторов*

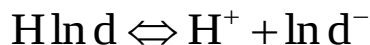


Фенолфталеин – порошок белого цвета. В качестве индикатора используют его 0,1% раствор в 50 % спирте.

2) *Метилоранж* – является представителем индикаторов *группы азо соединений*[^]



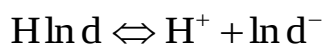
Метилоранж в нейтральной и щелочной среде имеет депротонированную азо-форму желтой окраски. В кислой среде м.о. протонируется, образуя хромофор хинаидного типа красной окраски. С изменением в растворе концентрации ионов водорода равновесие:



смещается в ту или другую сторону.

Интервал pH перехода окраски индикаторов

Интервал значений pH, при котором индикатор изменяет свою окраску, называется **интервалом перехода окраски индикатора**. Каждый индикатор имеет свой интервал pH перехода окраски, который связан с величиной константы его диссоциации.



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{ln d}^-]}{[\text{Hln d}]} \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]} \quad \text{умножив обе части на } -1, \text{ получим}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

Вблизи точки эквивалентности среда становится слабо кислой, все еще будет преобладать протонированная, то есть неионизованная форма (Hln d) больше 90% (ln d⁻) меньше 10% составляет ионизованная форма ln d⁻.

Следовательно, неионизованная форма существует до $\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{10}{90} = \text{pK} - \lg 10^{-1} = \text{pK} + 1$ таким образом, $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$.

Окраску ионизированной формы мы воспринимаем только лишь при ее 10 кратном избытке, то есть при (ln d⁻) больше 90% и (Hln d) меньше 10%. Следовательно, ионизованная форма существует при

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{90}{10} = \text{pK} - \lg 10 \quad \text{или} \quad \text{pK} - 1.$$

Таким образом, изменение окраски индикатора происходит в интервале $\Delta pH = pK \pm 1$. По этой формуле можно вычислить интервал перехода любого индикатора, зная его константу диссоциации.

Метилоранж $K=10$ $pK=4$. $pH=4 \pm 1$ красн < pH 5 < желтый
 $pT=4$

Фенолфталеин $K=10$ $pK=9$ $pH=9 \pm 1$ безцвет < pH 10 < красная
 $pT=9$

Величина pH , равная константе индикатора, при которой концентрации обеих форм индикаторов равны, называется **показателем титрования индикатора**. pT для фенолфталеина = 9, pT для метилоранжа = 4.

Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования – это графическое изображение изменения pH раствора при постепенном прибавлении титранта к титруемому раствору. Построение кривых титрования необходимо для правильного выбора индикатора. В зависимости от титранта и титруемого вещества различают 3 вида кислотно-основного титрования:

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием.



титруемое титрант
 вещество

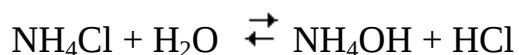
Образующаяся соль не гидролизует, поэтому в точке эквивалентности среда нейтральная $pH=7$.

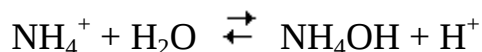
2. Титрование слабого основания сильной кислотой:



титруемое титрант
 вещество

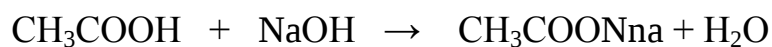
Образующаяся соль частично гидролизует





Среда слабо кислая, $\text{pH} < 7$.

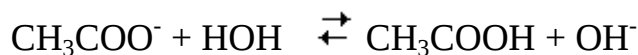
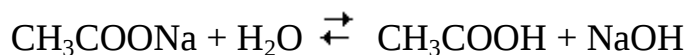
3. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



титруемое титрант

вещество

Образующаяся соль частично гидролизуется



среда щелочная

Кривые кислотно-основного титрования, представляющие собой зависимость pH титруемого раствора (ордината) от количества прибавленного титранта (абсцисса), позволяют ответить на два вопроса:

1. Возможно ли провести определение вещества титриметрическим методом.

2. Если возможно, то какой индикатор подходит для определения точки эквивалентности. Для построения кривых титрования производят расчет pH титруемого по соответствующим формулам, выведенным из констант диссоциаций кислот и оснований.

I. Построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.



титруемое титрант

вещество

1-точка. Начало титрования: Титрант не прибавлен, концентрация водорода равна концентрации титруемой сильной кислоты

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \cdot 10^{-1} = (-1) \lg 10 = 1 \quad \text{pH} = 1 \text{ до эквивалентной}$$

точки C_{HCl} вычисляем по формуле:
$$\text{C}_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1$$

2-точка. Прибавлен 50 мл щелочи, что составляет 50% от 100 мл щелочи необходимого (эквивалентного) 100 мл 0,1 н соляной кислоты. Следовательно, осталось недотитрованным 50 мл соляной кислоты 20 мл-0,1 м

$$C_{\text{HCl}} = \frac{100 - 50}{150} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1$$

$$\text{pH} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-2} = 1,5$$

3-точка прибавлен 90 мл щелочи, pH=2,3.

4-точка прибавлен 99,98 мл щелочи, pH=4,2.

5-точка. В эквивалентной точке pH=7,0. После эквивалентной точки избыточную концентрацию щелочи вычисляют по

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / C_{\text{NaOH}}$$

Таблица построения кривой титрования

Таблица № 10.

	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		pH
	V	%	V	%	
	0	-	20 мл	100	1
	50	50	50	50	1,5
	90	90	10	1	2,3
	19,98	99,9	0,02	0,1	4,2
	2/10	-	0,00		7,0
			Избыток NaOH		
	100,02	100,1	0,02	0,1	9,7
	20,2	101,0	0,2	1	11
	22	110	2,0	10	12
	40	200	20,0	100	13

6-точка. Для достижения точки эквивалентности нужно добавить 0,02 мл, тогда как объем одной капли составляет 0,04 мл и при его добавлении в растворе окажется 0,02 мл избытка щелочи.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} - \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,7$$

7-точка. Прибавлен 110 мл щелочи, из которых 10 мл остается в избытке, в котором

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{110 - 100}{210} \cdot 0,1 = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,7 \cdot 10^{-3} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-11} =$$

$$= 2,0 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 12 - \lg 2,1 = 12 - 0,3 = 11,7$$

8-точка. Прибавлен 150 мл щелочи, из которых 50 мл избытка щелочи, в котором содержится

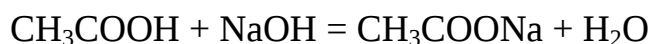
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{150 - 100}{250} \cdot 0,1 = \frac{50}{250} \cdot 0,1 = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12,3$$

Откладывая расчетные значения pH по ординате процент или объем прибавленного титранта по абсциссе строим кривую титрования, как видно из кривой титрования pH титруемого раствора изменяется не плавно, а скачкообразно. Скачкообразное изменение величины pH вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**. При титровании кислоты сильным основанием скачок титрования составляет $\text{pH} = 4 - 10 = 6$ единиц.

Середина скачка титрования соответствует, как след. ожидать $\text{pH} = 7$. В данном случае можно использовать все индикаторы, окраска которых изменяется в данном интервале pH от 4-10, то есть можно использовать все индикаторы от фенолфталеина до метилоранжа.

II. Титрование слабой кислоты сильным основанием.



100 мл

0,1 н

0,1 н

1). Начало титрования 0,1 рассчитаем рН 0,1 н уксусной кислоты по уравнению $[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k}$ $pH = (pK_k + pC_k)/2 = (4,8+1)/2 = 2,9$

2). При прибавлении 50, 90, 99, 98 мл NaOH (до точки эквивалентности) в титруемом растворе образуется ацетатная буферная смесь, рН которой

вычисляется по формуле: $pH = pK_k - \lg \frac{C_k}{C_c}$ $[H^+] = K_k \cdot C_k / C_c$

$$pH = 4,75 - \lg \frac{50}{50} = 4,75 - \lg 1 = 4,75$$

Таблица построения кривой титрования

Таблица № 11.

	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		рН
	V	%	V	%	
	0	0	20	100	2,9
	50	50	50	50	7,75
	90	90	10	10	5,75
	99	99	1	1	6,75
	99,98	99,9	0,1	0,1	8,4
	В точке эквивалентности				8,9
			Избыток щелочи		
	20,02	100,1	0,02	0,1%	10
	20,2	101,0	0,2	-1%	11
	22	110	2,0	-10%	12

3). Прибавлен 90 мл NaOH

$$pH = 4,75 - \lg \frac{10}{90} = 5,75$$

$$pH = 4,8 - \lg \frac{0,01}{0,09} = 4,8 - \lg 0,1 = 4,8 - \lg 10^{-1} = 5,8$$

4). Прибавлен 99,00 мл NaOH

$$pH = 4,75 - \lg \frac{1}{99} = 6,75$$

5). Оттитровано 99,98% кислоты, остался 0,02% кислоты

$$C_{\text{соли}} = C_k^{\text{начальное}} - C_k^{\text{конечное}} = 0,1 - 0,0001 = 0,0999$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,02}{99,98} = 4,75 + 3,3 = 8,05$$

6). В точке эквивалентности будет оттитровано все 100% кислоты и в титруемом растворе нет дотитрованной кислоты. Теперь уже титруемая смесь не является буферной смесью. В колбе титрования только соль ацетата натрия. Поэтому pH данного раствора рассчитывается по формуле, выведенной для соли слабой кислоты.

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_k - \text{pC}_c}{2} = 7 + \frac{4,75 - 1}{2} = 7 + \frac{3,75}{2} = 7 + 1,87 = 8,7$$

7). Точку эквивалентности установить нельзя, т.к. прибавление 1 капли NaOH приводит к 0,04-0,02 мл избытка NaOH и pH титруемого раствора определяется избыточной концентрацией щелочи, рассчитывается, как указано выше, по формуле

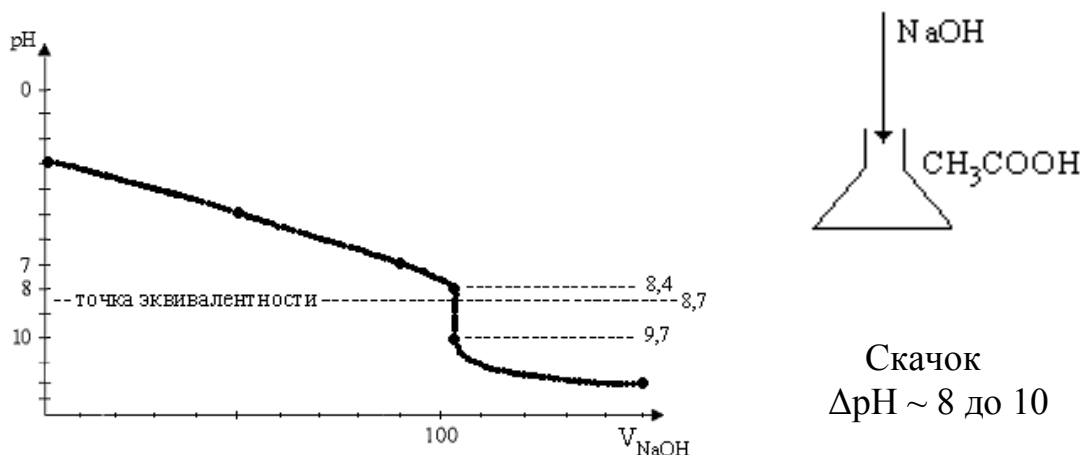
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 0,1 = \frac{0,02}{200,02} \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4 \quad [\text{H}] = 1 \cdot 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2,10^{-10} \quad \text{pH} = 9,7$$

8). Прибавлено 150 мл NaOH, тогда pH=12,3.

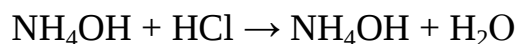
Как видно из кривой титрования, скачок титрования от pH~8 до pH ~ 10.

Для определения точки эквивалентности метилоранж не подходит. Лучше подходит фенолфталеин, у которого pT=9 точно соответствует точке эквивалентности



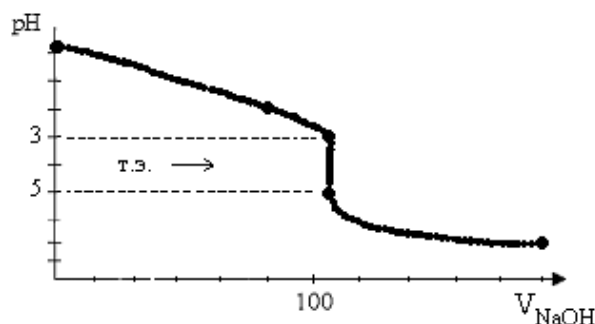
Кривая титрования слабой кислоты щелочью.

Аналогичным образом постройте дома кривую титрования слабого основания сильной кислотой.



Начало титрования по формуле $\text{pH} = \text{pK}_\text{в} + \frac{\text{pK}_\text{o} - \text{pC}_\text{o}}{2}$ для слабого основания. Остальные точки до точки эквивалентности рассчитывают по формуле для аммиачной буферной смеси $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\text{K}_\text{б} \cdot \text{C}_\text{с}}{\text{K}_\text{o}}}$ или pH рассчитывают по $\text{pH} = \text{pK}_\text{в} + \frac{\text{pK}_\text{o} - \text{pC}_\text{o}}{2}$.

Все точки после точки эквивалентности рассчитывают по $[\text{H}^+] = \text{C}_\text{к}$. Скачок титрования составит от 3-5. Следовательно, подходит индикатор метилоранж.



XVII. Ошибки кислотно-основного титрования, причины возникновения, способы их устранения.

Ошибки кислотно-основного титрования

Ошибки титрования (ОТ) обусловлены двумя причинами. 1) Ошибками измерения объема растворов. Эта ошибка складывается из объема одной капли. Относительная ошибка титрования зависит от объема затраченного титранта или титруемого раствора и равна:

$$\text{О.Т.}_{\text{н.х.}} = \pm \frac{u \cdot 100}{v} \quad u - \text{объем одной капли}$$

где v- объем титруемого раствора

$$\text{Для } 10 \text{ см}^3 \text{ титруемого раствора } \text{О.Т.}_{\text{н.х.}} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4\%$$

$$\text{Для } 20 \text{ см}^3 \quad \text{О.Т.}_{\text{н.х.}} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{20} = 0,2\%$$

Следовательно, для уменьшения ошибки титрования следует брать для титрования не менее 20 см^3 .

2). Индикаторные ошибки обусловлены несовпадением показателя титрования примененного индикатора с величиной рН в точке эквивалентности. Вследствие этого раствор обычно несколько перетитровывают, либо наоборот, недотитровывают. В результате, по окончании титрования раствор содержит небольшой избыток свободной кислоты или щелочи. *Ошибки, возникающие из-за несоответствия точки конца титрования, при котором изменяется окраска индикатора эквивалентной точки, называют индикаторными ошибками.*

Виды индикаторных ошибок

В зависимости от природы титранта или титруемого вещества, различают 4 вида индикаторных ошибок.

1. Если избыточная кислота является сильной и, следовательно, присутствует в растворе свободные ионы водорода, ошибку называют *водородной или протонной*.

2. Наоборот, если избыточным является сильное основание, то оно обуславливает возникновение гидроксильной ошибки ОТ (ОН⁻).

3. Если же избыточным является слабая кислота и присутствует в виде не диссоциированных молекул (НА) – называют кислотной ошибкой ОТ (к).

4. Наоборот, если избыточным является слабое основание, такую ошибку называют основной ошибкой (ОТ_{ОН}).

Водородная (протонная) ошибка

Показатель титрования, то есть концентрация ионов водорода к моменту конца титрования, определяется величиной рТ индикатора. Если один миллилитр раствора с нормальностью N содержит N/1000 грамм эквивалентов сильной кислоты, тогда V-миллилитров содержит NV/1000 грамм эквивалентов сильной кислоты или такое же количество ионов водорода.

Из предыдущих лекций вам известно, что показатель титрования при использовании метилоранжа равен 4. Это означает что концентрация ионов водорода в момент изменения его окраски равно $1 \cdot 10^{-4}$ г.экв/литр, а при изменении окраски фенолфталеина $1 \cdot 10^{-9}$ г.экв/литр, таким образом, концентрация ионов водорода к моменту конца титрования равна $10^{-\text{PT} \cdot V} / 1000$

Вам также известно, что к моменту конца титрования объем титруемого раствора, при равных нормальностях титранта и титруемого раствора, увеличивается в 2 раза, так как объем в колбе титрования складывается из объемов растворов титранта и титруемого вещества $V_2 = 2V_1$.

Для вывода уравнения расчета водородной ошибки, выраженной в процентах, составим следующую пропорцию число грамм эквивалентов ионов водорода в объеме V:

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ — — — — — } 100\%$$

$$\frac{10^{-\text{PT}} \cdot V_2}{1000} \text{ — — — — — } \text{OT}_{(\text{H}^+)} \text{ составляет } 100\%$$

число грамм эквивалентов ионов водорода в объеме,

V в момент титрования:

составляет процент водородной ошибки (От [H])

Из пропорции $\text{OT}_{(\text{H}^+)} = \frac{10^{-\text{PT}} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ — — — — — } 100\%$$

$$\frac{10^{-\text{PT}} \cdot V_2}{1000} \text{ — — — — — } [\text{H}^+]$$

$\text{OT}[\text{H}^+]$ – процент водородной ошибки

N_1 – нормальность титранта

V_1 – объем титранта

V_2 – объем титруемой смеси.

Расчет индикаторных ошибок позволяет правильно выбрать индикатор и свести к минимуму индикаторные ошибки. Пример, чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н раствора НС 0,1 н р-ром NaOH с метилоранжем. Решение: Выясним, с какой индикаторной ошибкой в данном случае приходится считаться. Точка эквивалентности в данном случае достигается при pH=7, а заканчивается титрование см.о. при pH=4. Значит, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество избытка кислоты. Поскольку кислота сильная, она вызывает водородную ошибку. Так как нормальность обоих растворов одинакова, на их реакцию затрачиваются равные объемы. Это значит, что объем раствора в колбе титрования удвоится к концу титрования $V_2 = 2V_1$.

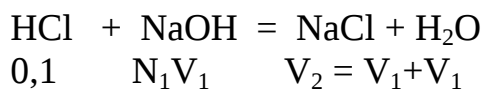
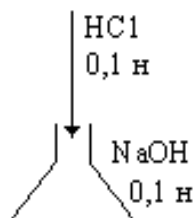
$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Такая ошибка в пределах точности титриметрических методов, но при использовании индикатора с показателем титрования, более близким к точке эквивалентности, например, метиловым красным с $pT=5$, ошибка уменьшается в 10 раз

$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = -0,02\%$$

Гидроксильная ошибка

Предположим, что титруют V мл N нормальной сильной щелочи сильной кислотой и объем раствора в конце титрования равен $V_2 = 2V_1$.



Взято для титрования $N_1 V_1 / 1000$ грамм эквивалентов сильной щелочи, следовательно, $[OH] = N_1 V_1 / 1000$ грам ион. Титрование заканчивается при $pH = pT$ индикатора, то есть при $pOH = 14 - pT$. Следовательно, по окончании титрования концентрация недотитрованных ионов гидроксила $[OH] = 10^{-(14 - pT)}$,

а в грамм ионах $[OH]$ в объеме V_2 будет равно $\frac{10^{-(14 - pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

Таким образом, в начале число грамм эквивалентов гидроксила

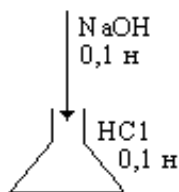
$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ ----- } 100\%$$

В конце титрования число грамм эквивалентов гидроксила

$$\frac{10^{-(14 - pT)} \cdot V_2}{1000} \text{ ----- } OT_{[OH]} \quad OT_{(OH)} = \frac{10^{-(14 - pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$$

Решая эту пропорцию, получим $OT_{(OH)} = \frac{10^{-(14 - pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

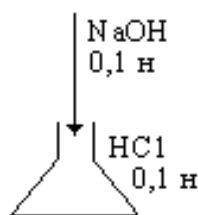
Пример. Задача 2. Рассчитать ошибку титрования при титровании 0.1 н соляной кислоты с 0.1 н NaOH с индикатором фенолфталеин. Решение: $pT_{фф} = 9$, следовательно, к моменту конца титрования раствор будет перетитрован, ошибка гидроксильная



$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Вывод Ф.Ф. при данном титровании вполне пригоден.

Задача 3. Рассчитать ошибку титрования 0.01 н раствора соляной кислоты с 0,01 н NaOH при индикаторе метилоранж.



$$OT_{[H]} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = -2\%$$

Ошибка очень большая для данного титрования, м. о. применить нельзя.

Кислотная ошибка

Напишем константу равновесия слабой кислоты $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
 преобразуем $\frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K}$

Поскольку HA кислота слабая, величина $[\text{HA}] = C_{\text{к}}$, а $[\text{A}^-] = C_{\text{с}}$ то есть концентрация недодиссоциированных молекул практически равна общей концентрации свободной кислоты, а величина $[\text{A}^-]$ равна концентрации соли, образованной вследствие титрования. Каждая грамм-молекула соли образуется в результате нейтрализации одной грамм-молекулы кислоты, следовательно, $[\text{HA}]$ можно рассматривать как отношение концентрации неоттитрованной части кислоты к оттитрованной ее части и считать его мерой кислотной ошибки. Заметим далее, что $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$, то есть концентрация ионов водорода в момент изменения окраски определяется показателем титрования индикатора, а константу диссоциации слабой кислоты можно выразить как $K = 10^{-\text{pK}}$.

$K_{\text{уксус}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75}$ $\lg K_{\text{уксус}} = \lg 1,8 + \lg 10^{-5} = 0,25 - 5 \lg 10$, умножив обе части на -1 : $-\lg K = 0,25 - 5(-1)$

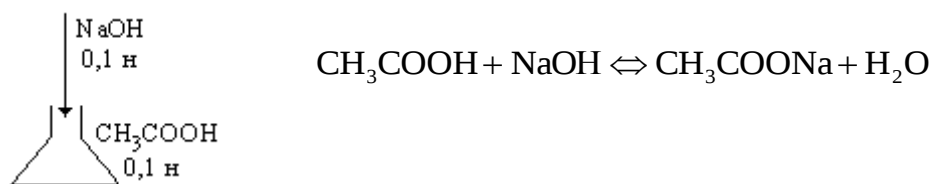
$$\text{pK} = -0,25 + 5 = 4,75$$

Подставив в вышеуказанное выражение получим:

$$\text{OT} = \frac{[\text{неоттитрованная кислота}]}{[\text{оттитрованная кислота}]} = \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pK}}} \text{или OT} = 10^{\text{pK} - \text{pT}} \text{кислотная}$$

Для того, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, то есть чтобы оставшаяся неоттитрованная кислота $[\text{HA}]$ составляла не более 0,01 части от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы для этого $\text{pT} \geq \text{pK} + 3$, то есть показатель титрования индикатора должен быть на 3 порядка больше, чем показатель константы диссоциации слабой кислоты. Таким образом, при возникновении кислотной ошибки индикатор пригоден только при условии, если величина показателя титрования индикатора pT не менее, чем на три единицы превышает величину показателя константы диссоциации

кислоты. Например, зная показатель константы диссоциации уксусной кислоты $pK=4,73$, можно утверждать, что для его точного титрования нужно выбрать индикатор, pT которого $pT > 4,73 + 3 = 7,73$. Значит, ни метилоранж $pT=4$, ни метил красный $pT=5,5$, ни даже лакмус $pT=7$ здесь не подходит. Наоборот, фенолфталеин с $pT=9$ более пригоден. Пример 4. Вычислить ошибку титрования 0,1 н раствора CH_3COOH 0,1 н раствором щелочи при использовании индикатора метилоранжа



Решение: Для выяснения типа ошибки вычисляем pH раствора в точке эквивалентности. Образуется соль CH_3COONa и pH вычисляем по формуле

$$[H^+] = \frac{K_v \cdot K_k}{C_c} \quad \text{или} \quad pH = 7 + \frac{pK_k + \lg C_c}{2}$$

образуется 0,1 моль CH_3COONa но, т.к. объем титруемого раствора в конце титрования увеличивается в 2 раза

$$pH = 7 + \frac{4,73}{2} + \frac{\lg 0,05}{2} = 8,72$$

Поскольку титрование с метилоранжем заканчивается при $pH=4$ и в растворе по окончании титрования будет присутствовать слабая кислота, она вызывает кислотную ошибку

$$OT_{[HA]} = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ ant } \lg 0,73 = 5,37 = 5,4$$

$$\text{Следовательно, } OT_{[HA]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5,4}{1} \quad 5,4+1=6,4$$

общее количество 6,4 ----- 100%

недотитрованное 5,4 ----- ОТ

$$OT_{\text{кислота}} = \frac{5,4 \cdot 100}{6,4} = -84\%$$

Знак (–) означает, что раствор неоттитрован на 84%. Вывод: титровать уксусную кислоту, используя метилоранж, нельзя. Такой же вывод следует из

соотношения $pT > pK + 3 > 4 + 3 = 7$, то есть pT индикатора должен быть больше 7.

Основная ошибка титрования:



$$\frac{[OH^-]}{K} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{\text{недотитрован}}{\text{оттитрован}} = \frac{C_o}{C_c}$$

$$OT_{осн} = \frac{C_o}{C_c} = \frac{[OH^-]}{K_o} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_o} \quad [OH^-] = 10^{-14} - [H^+] = 10^{-14} - 10^{-9} = 10^{-14.9}$$

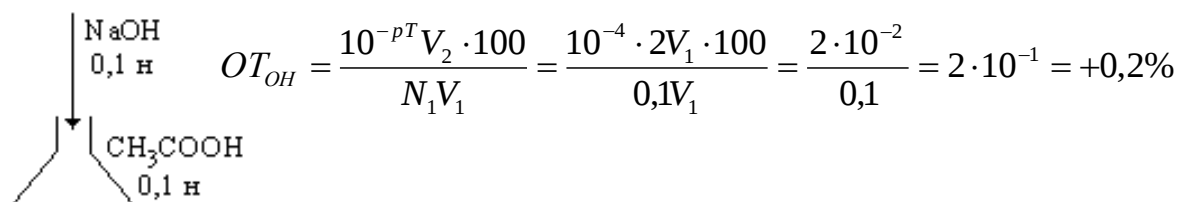
Титрование будет точным при условии $OT_o = \frac{10^{-(14-pT)}}{10 - pK} = 10^{pK+pT-14}$

Например, при титровании NH_4OH ($pK=4,75$) можно применить индикаторы $pT \leq 11 - pK$ с $pT \leq 6,25$ $pT \leq 11 - 4,75 = 6,25$. Следовательно, ни фенолфталеин с $pT=9$, ни лакмус $pT=7$ не подойдут. Наоборот, метил красный $pT=5,5$, метил оранж $pT=4$, вполне пригодны. Пример 5. Вычислить ошибку титрования 0,1 н CH_3COOH с 0,1 н $NaOH$ при использовании метилоранжа

$$OT_K = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ant lg } 0,73 = 5,37 = 5,4 \quad \%OT_K = 5,4100/6,4 = 84\%$$

при индикаторе фенолфталеине. Решение: поскольку в точке эквивалентности 8,7 а $pT=9$ фенолфталеина, то раствор будет немного перетитрован и ошибка гидроксильная

pH в точке эквивалентности 8,8 pH фенолфталеина = 9

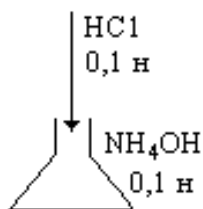


Вывод: Индикатор фенолфталеин пригоден.

Пример 6. Чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н NH_4OH с 0,1 н соляной кислотой

а) При использовании фенолфталеина

б) При использовании метилоранжа



Рассчитаем pH у точки эквивалентности

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_o + \lg C_c) = 7 + \frac{1}{2} (4,75 + \lg 0,05) = 5,28$$

При использовании фенолфталеина титрование заканчивается при pH=9, тогда как в точке эквивалентности =5,13 и в растворе будет некоторый избыток слабого основания

$$OT_o = 10^{PK+PT-14} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25}$$

$$\text{antlg } \bar{1},75 = 0,56$$

$$\lg OT_o = -0,25 = \bar{1},75$$

Следовательно,

$$OT_o = \frac{C_o}{C_c} = \frac{0,56}{1}$$

$$1,56 \text{ ----- } 100\%$$

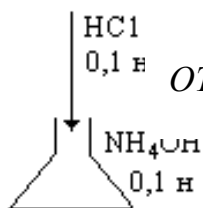
$$0,56 \text{ ----- } \%$$

$$C_o + C_c = 0,56 + 1 = 1,56$$

$$\%OT_o = \frac{0,56 \cdot 100}{1,56} = 36\%$$

Вывод: фенолфталеин в данном случае непригоден, аммиак недотитрован на 36%, такой же вывод следует из $pT \ll 11 - pK = 11 - 4,75 = 6,25$, следовательно, нужен индикатор с $pT < 6,25$.

б) В точке эквивалентности pH=5,13 с pH=4. При титровании с метилоранжем в точке эквивалентности будет небольшой избыток сильной кислоты, ошибка водородная (перетитрование).



$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} V_2 \cdot 100}{N_1 V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-1} = +0,2\%$$

Индикатор пригоден, таким образом, расчет индикаторных ошибок определяет пригодность того или иного индикатора данному титрованию. При прочих условиях выбирают индикатор, pT которого ближе соответствует точке эквивалентности.

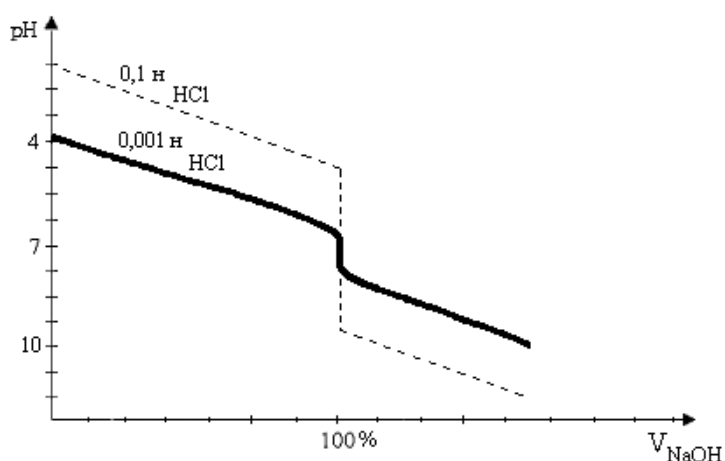
XVIII. Применение кислотно-основного титрования. Алкалиметрия.

Ацидиметрия

Зависимость скачка титрования от константы диссоциации слабых кислот и оснований

Из кривой титрования сильной кислоты сильной щелочью (0,01 н конц.) известно, что скачок титрования наблюдается между величиной рН от 4 до 10, то есть на 6 единиц. Тогда как при титровании уксусной кислоты скачек титрования наблюдался от рН8 до рН10 и составлял всего 2 лишь единицы. Из сравнения величин скачка титрования следует важный вывод, что на величину скачка титрования значительно влияет константа диссоциации титруемого вещества. Существует прямая зависимость между скачком титрования и константой диссоциации титруемого вещества, то есть с уменьшением константы диссоциации титруемого уменьшается скачок титрования.

Вид кривой титрования зависит так же от так называемого уровня титрования. Уровень титрования – это порядок концентрации титранта и определяемого вещества.



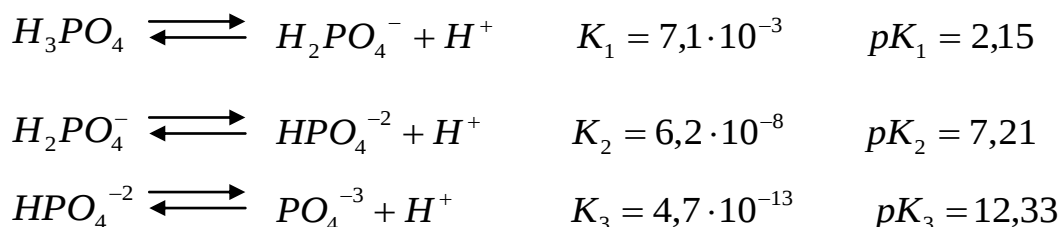
Как видно из рисунка, при децинормальных растворах величина скачка составляет 6 единиц, то есть от 4 до 10, а при титровании миллинормальных растворов величина скачка намного меньше и составляет всего лишь 1,4 единицы, так как скачок происходит от 6,3 до 7,7.

Как видно из рисунка, скачок титрования уменьшается с уменьшением концентрации титранта и титруемого вещества. Это явление связано с тем, что начальный рН титруемого раствора, например HCl, определяется его концентрацией: 0,01 н HCl, имеет рН=2,0; 0,001 н HCl, имеет рН=3; 0,0001 н HCl, имеет рН=4 и т.д.

Увеличение рН приводит к необходимости применять соответствующие титранты. Если, например для нейтрализации 100 см³ 0,001 н НСl применить 0,1 н NaOH, его достаточно добавить 1 см³. Точность анализа при этом естественно сильно уменьшается. Поэтому при титровании используют концентрацию титранта примерно равной концентрации титруемого вещества. Таким образом, при снижении уровня титрования уменьшается скачок титрования, что приводит к ограничению диапазона индикаторов, которые можно применить для определения эквивалентной точки, например, скачок рН при уровне титрования 0,001 н находится в пределах 6,3-7,7. Естественно, в данном случае подходят только индикаторы, имеющие рТ=7.

Титрование полипротонных кислот и оснований

Полипротонные кислоты и основания подвергаются процессу ионизации в несколько ступеней, каждую из которых можно рассматривать как ионизацию однопротонной кислоты или основания, например:

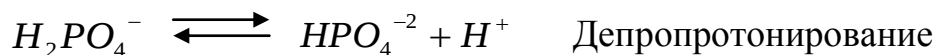
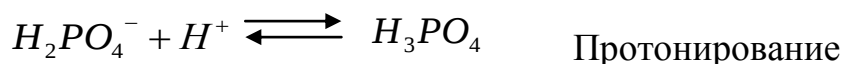


Каждой ступени соответствует своя константа ионизации. При титровании можно условно считать, что фосфорная кислота является однопротонной кислотой средней силы, так как первая константа достаточно велика и поэтому для расчета рН начала титрования используется также формула расчета рН слабой кислоты

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k \cdot C_c} \quad p\text{H} = \frac{pK_1 + pC_c}{2}$$

При титровании $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в колбе титрования образуется смесь дигидрофосфата и ортофосфорной кислоты, обладающая буферным свойством. Сначала происходит нейтрализация кислоты по первой

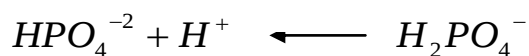
ступени, то есть кислота полностью превращается в дигидрофосфат ион. Образующийся дигидрофосфат ведет себя двояко:



Протонируясь, образует ортофосфорную кислоту или, ионизируясь, может образовать гидрофосфат ион. Поэтому при расчете pH первой точки эквивалентности учитывают сумму показателей константы диссоциации по и второй ступени

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = \frac{9,36}{2} = 4,68$$

pH в точке эквивалентности 4,68. При этой величине pH подходит индикатор метилоранж. pH во второй точке эквивалентности определяется уравнением диссоциации



$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \quad pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,33}{2} = \frac{19,54}{2} = 9,77$$

Для такой величины pH подходит индикатор фенолфталеин.

Таким образом, титрование раствора фосфорной кислоты можно вести до первой точки эквивалентности (pH=4,68). В этом случае на нейтрализацию расходуется 1 моль NaOH, в качестве индикатора нужно применить метилоранж (с pT=4) При титровании до второй точки эквивалентности (pH=9,77) на нейтрализацию фосфорной кислоты расходуется 2 моль NaOH, индикатор фенолфталеин (с pT=9) Третью точку эквивалентности для титрования использовать нецелесообразно, так как она выражена нечетко. Следует отметить, что скачки титрования полипротонных кислот и оснований будут заметно различаться при условии различия констант ионизации более, чем в

10000 раз. Например, при титровании щавелевой кислоты $K_1=5,62 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,89 \cdot 10^{-5}$ $K_1/ K_2 = 1000$

малое различие констант ионизации по первой и второй степени приводит к тому, что первая и вторая точки эквивалентности выражены нечетко, рН в точке эквивалентности I степени

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = 7,11$$

рН в точке эквивалентности II степени

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_B}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 2,45 \cdot 10^{-9} \quad \text{pH} = 8,61$$

В таких случаях титрование целесообразно вести до второй точки эквивалентности, используя индикатор фенолфталеин.

Применение кислотно-основного титрования

Прямое, обратное, заместительное

Метод кислотно-основного титрования используется для определения большого количества химических соединений и фарм. препаратов. Этим методом можно определить граммовое или процентное содержание определяемых веществ:

1. Сильных и слабых кислот и оснований.
2. Кислые и основные соли слабых кислот и оснований.

1. ПРЯМОЕ ТИТРОВАНИЕ – при прямом титровании к титруемому раствору определяемого вещества непосредственно добавляют порции титранта. Пример: определить граммовое содержание уксусной кислоты на титрование раствора, которого израсходовано 20,50 см 0,1145 н едкой щелочи

Решение: Расчет граммового содержания проводится по формуле:

$$m_A = \frac{\Xi_A N_B V_B}{1000}$$

где m_A – грамм-овое содержание анализируемого вещества А

$\mathcal{E}_A$ – эквивалент анализируемого вещества А

$N_B \cdot V_B$ – нормальность и объем титранта

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ гр}$$

Грамм-овое количество вещества (А), эквивалентное 1 см³ титранта (В), называется *титром соответствия*. При определении грамм-ового количества серии растворов определяемого вещества вместо нормальности удобно использовать его титр соответствия или титр по определяемому веществу, который рассчитывается по формуле:

$$T_{\frac{A}{B}} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B}{1000} \quad \begin{array}{l} \text{где } \mathcal{E}_A - \text{эквивалент определяемого вещества} \\ N_B - \text{нормальность титранта} \end{array}$$

Физический смысл титра соответствия грамм-ового содержания анализируемого, определяемого вещества А (в г) эквивалентное 1 миллилитру титранта.

Задача. Рассчитать титр соответствия титранта NaOH с $N=0,00687$ по уксусной кислоте:

$$T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{60 \cdot 0,1145}{1000} = \frac{6,87}{1000} = 0,00687 \text{ г / см}^3$$

Следовательно, 1 см³ раствора NaOH с $N=0,1145$ эквивалентно реагирует с 0,00687 г СН СООН. Массу (А) по титру соответствия рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Преимущество использования титра соответствия заключается в том что, зная объем титранта израсходованного на титрование каждого опыта можно

рассчитать граммовое содержание титруемого вещества, умножив титр соответствия на объем израсходованного титранта.

$$m_a = T_{\frac{B}{A}} \cdot V_B = \frac{\mathcal{E}_a \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Во многих фармакопейных анализах расчетные формулы предусматривают использование растворов титрантов с нормальностью 0,1 н. Поскольку истинная нормальность не равна теоретической нормальности 0,1 н, в расчетах используют поправочный коэффициент (К) к теоретической нормальности

$$K = \frac{N_{\text{ист}}}{N_{\text{теор}}} \quad N_{\text{ист}} = K \cdot N_{\text{теор}}; \quad m_a = \frac{K N_{\text{теор}} V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000} = K \cdot T_{B/A} \cdot V_B$$

Пример для раствора $\text{NH}_2\text{SO}_4 = 0,1002$

$$m_a = \frac{K \cdot 0,1 \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000}$$

Задача 3. При определении содержания NaOH израсходовано 10 мл раствора кислоты с поправочным коэффициентом $K=1,002$. Рассчитать массу щелочи через титр соответствия.

$$T_{\frac{A}{B}} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B}{1000}$$

$$K = \frac{0,1002}{0,1} = 1,002$$

$$m_a = K_B \cdot T_{A/B} \cdot V_B$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot 1,002 \cdot 10}{1000} = 0,04008 \text{ гр}$$

ОБРАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ – при обратном титровании используется два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток первого титранта $A + V_{\text{избыток}} = AB$

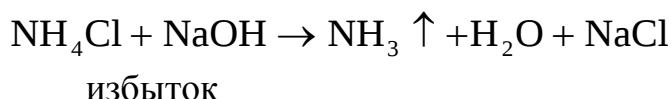
Непрореагировавший остаток титранта В оттитровывают вторым титрантом В

$$BT_1 + B T_2 = C$$

Граммовое количества анализируемого вещества методом обратного титрования вычисляют по формуле

$$m_A = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \cdot \Xi_A}{1000}; \quad \%A = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \cdot \Xi_A \cdot 100}{1000 \cdot a}$$

где $(N_1 V_1 - N_2 V_2)$ количество эквивалентов первого титранта израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Пример 1. Определение процентного содержания хлорида аммония в фармпрепарате. Аналитическую навеску (точную), содержащую хлорид аммония, растворяют в 50-60 см дистиллированной воды, добавляют заведомый избыток (40 см) первого титранта NaOH



Остаток NaOH оттитровывают вторым титрантом – раствором серной кислоты

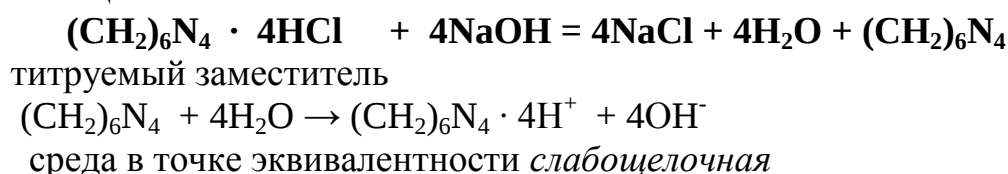
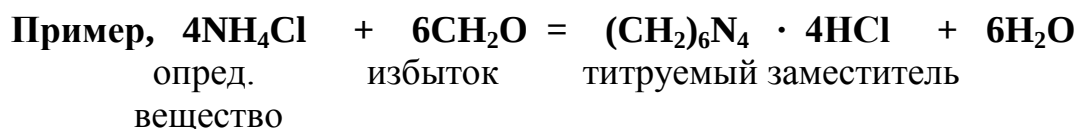
$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \Xi_{\text{NH}_4\text{Cl}} \left(\frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000 \cdot a} \right) \cdot 100$$

Обратное титрование применяют в тех случаях, когда невозможно применить прямое титрование. Например, для определения массы уротропина к его раствору добавляют избыток раствора серной кислоты, а его остаток оттитровывают раствором едкого натрия



$$m_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = \frac{(N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot \Xi_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4}}{1000} \quad \Xi_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = \frac{\text{MM}}{4}$$

ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ – применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно. К определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, а продукт реакции замещения оттитровывают кислотой или щелочью.



Ход анализа: К точной навеске хлорида аммония прибавляют 5 см 40% формалина и 2-3 к *фенолфталеина* (раствор прозрачен, среда кислая, титруют раствором NaOH точной нормальности до появления малиновой окраски от индикатора фенолфталеина).

Процентное содержание хлорида аммония в сухом препарате вычисляют по уравнению

$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{\text{Э}_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

где Э – эквивалент анализируемого вещества, то есть хлорида аммония

$N \cdot V$ – нормальность и объем титранта, то есть щелочи

100 – процентный множитель

W – объем мерной колбы с раствором NH_4Cl

a – навеска NH_4Cl , растворенная в объеме W

$V_{\text{алк}}$ – объем раствора NH_4Cl , взятое для титрования

XIX. Окислительно-восстановительное титрование. Требование к реакциям. Классификация методов

Окислительно-восстановительное титрование.

Окислительно-восстановительное титрование (редоксометрия) основано на реакциях окисления-восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом. Если титрант – окислитель, титрование называют окислительным, при титранте восстановителе – восстановительным титрованием.

Константа равновесия реакции окисления-восстановления стандартные потенциалы измерены при строгих стандартных условиях.

1. Концентрация окисленной формы должна быть равна концентрации восстановленной формы.
2. Концентрация ионов водорода должна быть равна 1 моль/дм³.

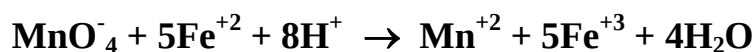
При остальных условиях потенциал редокс-пары вычисляется по уравнению Нернста и называется равновесным редокс-потенциалом.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окис}]}{[\text{восст}]}$$

где R – постоянная Больцмана
T – абсолютная температура
F – число Фарадея
n – сбалансированное число электронов

$$\ln \frac{RT}{F} = 0,059 \lg$$

Направление и скорость реакции окисления-восстановления существенно зависит от знака и величины ЭДС, поэтому величина равновесного потенциала зависит от ЭДС реакции окисления-восстановления. Все это необходимо учитывать при выборе реакции окислительно-восстановительного титрования. Вывод уравнения расчета константы равновесия реакции окисления-восстановления проведем на примере реакции:



$$K = \frac{[\text{Mn}^{+2}][\text{Fe}^{+3}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{+2}]^5[\text{H}^+]^8}$$

с течением этой реакции концентрация перманганат и железа (III) уменьшается, а марганца (II) и железа (III) возрастает, это приводит к изменению равновесного потенциала. Напишем уравнение Нернста для равновесных потенциалов.

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = 1,51 + \frac{0,059}{5}$$

$$E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}} = 0,77 + \frac{0,059}{1}$$

$$\lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

В момент установления химического равновесия

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}}$$

Следовательно,

$$1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

$$E_{окс}^0 - E_{кайт}^0 = \frac{0,059}{5} \left[5 \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} - \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]} \right]$$

$$E_{окис}^0 - E_{восст}^0 = \frac{0,059}{5} \lg \frac{[Fe^{+3}]^5 [Mn^{+2}]}{[Fe^{+2}]^5 [MnO_4^-]^5 [H^+]^8} = \frac{0,059}{5} \lg K$$

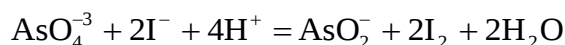
$$\lg K = \frac{(E_{ок}^0 - E_{ред}^0) \cdot n}{0,059} \quad \text{или} \quad K = 10^{\frac{(E_{окис}^0 - E_{восст}^0) \cdot n}{0,059}}$$

где $E_{окис}^0$ и $E_{восст}^0$ – стандартные потенциалы окислителя и восстановителя, n – сбалансированное число электронов, то есть наименьшее кратное число отданных или приобретения электронов. Таким образом, зная потенциалы редокс-пар, можно рассчитать величину K и предсказать полноту протекания химической реакции. Для вышеуказанной реакции:

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,55 \quad K = 10^{62,55}$$

$$K = 3,55 \cdot 10^{62}$$

Реакции с такой большой величиной константы равновесия идут быстро и до конца. Рассчитаем константу равновесия другой реакции



$$\text{ЭДС} = E_{\frac{AsO_4^{3-}}{AsO_2^-}}^0 - E_{\frac{I_2}{2I^-}}^0 = 0,056 - 0,54 = 0,02$$

$$\lg K = \frac{(E_o^0 - E_b^0) \cdot n}{0,059} = \frac{(0,056 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 0,86$$

$$K = 10^{0,86} \quad \text{или} \quad K = 7,24$$

Рассчитаем глубину течения данной реакции в процентах сумма продуктов

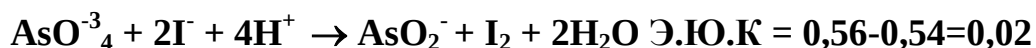
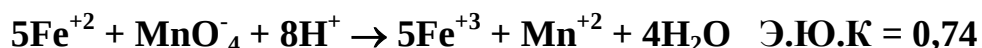
$$7,24 + 1 = 8,24 \quad \nearrow \quad \begin{array}{l} 8,24 \text{ --- } 100 \\ 7,24 \text{ --- } 88\% \end{array}$$

Для расчета глубины протекания реакции сумму продуктов и реагентов к моменту равновесия принимают за 100 процентов и вычисляют процент продукта по отношению к общему количеству, то есть сумме реагентов и продуктов в момент равновесия.

Следовательно, константа равновесия данной реакции $10^{-0,86}$ и глубина протекания данной реакции составляет 88%, то есть эта реакция обратима и не применяется в титриметрии. Известно свыше 90 000 окислительно-восстановительных реакций. Однако для количественного определения подходят лишь немногие из этих реакций, отвечающие ниже следующим требованиям.

Требования к реакциям

1. Реакции окисления-восстановления, применяемые в титриметрическом анализе, должны: 1. Протекать до конца.



2. С большой скоростью. Для этого величина электродвижущей силы должна быть больше 0,4 вольта, а константа равновесия более, чем 10^{+8} м/л.

Вторая реакция проходит очень медленно, так как величина ЭДС = 0,02, очень маленькая.

3. Образовать продукты определенного состава.

4. Позвлять фиксировать точку эквивалентности.

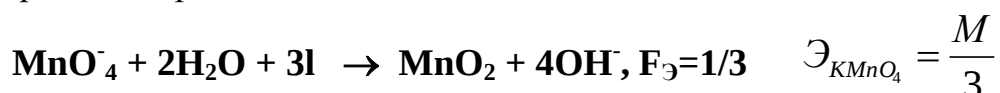
5. Титрант не должен вступать в побочные взаимодействия, то есть реакция должна идти строго стехиометрично.

6. Применяемые реакции должны быть необратимыми.

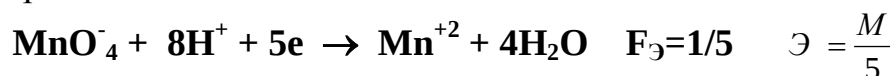
В количественном анализе используют реакции с константой равновесия больше, чем 10^{+8} , поскольку они строго стехиометричны. Реакции с меньшей константой (например, взаимодействие арсенат иона и йода) проходят не до конца и подвержены сильному влиянию различных факторов (ионная сила, рН, температура).

Медленно протекающие реакции (например, окисления марганца(II) персульфатом аммония ($K_p = 5 \cdot 10^{23}$) не пригодны, хотя имеют большую константу равновесия. В ряде случаев такие реакции можно ускорить нагреванием, добавлением катализатора. Например, реакция между перманганатом и щавелевой кислотой проходит медленно, но ускоряется при нагревании и катализируется ионом марганца, образующегося при восстановлении перманганат иона. Необходимым условием применимости реакции является возможность определения точки эквивалентности, зависящей от величины ЭДС. ЭДС химической реакции должен быть не менее 0,4-0,5 в, при инструментальном анализе не менее 0,2 в. В противном случае реакция проходит либо не до конца, либо при титровании отсутствует резкий скачок потенциала в зоне эквивалентности и поэтому индикация (определение конца титрования) становится затруднительной. Титрантами в методах редоксиметрии служат растворы окислителей и восстановителей, в зависимости от условий реакции они могут вступать в реакции, в которых участвует разное количество электронов. Поэтому часто эквивалент одного и того же титранта имеет различную величину.

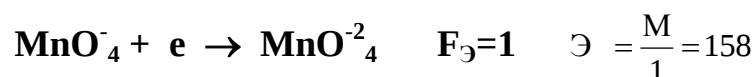
В нейтральной среде:



в кислой среде



в щелочной



Реальный (равновесный) потенциал титрантов окислителя соответственно должен иметь большее значение редокс-пары титруемого восстановителя на величину 0,4-0,5 вольта.

В качестве стандартного раствора титрантов окислителей в редоксиметрии употребляют раствор дихромата калия, поскольку он отвечает всем требованиям стандартного вещества и его раствор устойчив в течение 24 лет. Растворы восстановителей менее устойчивы (окисляются кислородом воздуха)

и хранятся непродолжительное время. Потенциал редокспары титранта может регулироваться в зависимости от pH среды. В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования.

Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Таблица № 11.

№	Методы	Титранты	Стандарты
1	Перманганатометрия	перманганат калия	дигидрат щавелевой кислоты
2	Йодометрия	молекулярный йод тиосульфат натрия	дихромат калия
3	Броматометрия	бромат калия	бромат калия
4	Дихроматометрия	дихромат калия	дихромат калия
5	Нитритометрия	нитрит калия	нитрит калия
6	Цериметрия	сульфат церия (IV)	аксалат натрия

Виды окислительно-восстановительного титрования

Прямое титрование проводят при ЭДС больше 0,40 вольт, что обеспечивает необходимую полноту и скорость протекания реакции. Прямым титрованием определяют молекулярный йод титрантом тиосульфатом натрия или железо (II) титрантом перманганата калия.

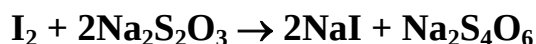
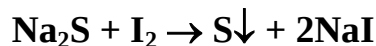
Обратное титрование – если реакция окисления-восстановления протекает медленно, прямое титрование использовать нельзя, тогда используют обратное титрование. При этом в титруемую смесь добавляют избыток первого титранта и выдерживают определенное время (для полноты протекания реакции) Затем избыток непрореагировавшего титранта 1 оттитровывают вторым титрантом



Окислитель + Восстановитель = Продукты реакции
избыток T_1

Восстановитель + Окислитель $\rightarrow$
остаток T_1 T_2

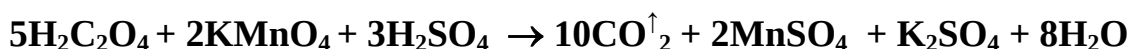
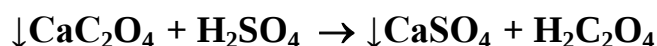
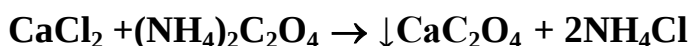
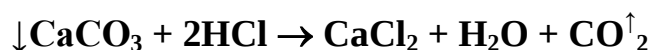
Такой способ применяют, например, при определении сульфитов и сульфидов. К раствору сульфида натрия добавляют избыток первого титранта 1, раствор молекулярного йода, остаток которого затем оттитровывают вторым титрантом, раствором тиосульфата натрия.



$$m_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(N_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}}}{1000}$$

Заместительное титрование. Проводят, определяя заместитель, то есть продукт реакции эквивалентное определяемому веществу. Заместительным титрованием анализируют также вещества, не вступающие в окислительно-восстановительные реакции. Например, известняк можно анализировать, растворив его в соляной кислоте и после нейтрализации раствора осаждают

кальций (II) в виде оксалата кальция. Осадок затем обрабатывают серной кислотой и выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно количеству иона кальция, оттитровывают раствором перманганата калия



XX. Вопросы для усвоения курса.

1. На каких принципах основана классификация химических методов анализа?
2. Классификация методов анализа по способу проведения и по массе навески.
3. Цель и задачи аналитической химии.
4. Цель и задачи фармацевтического анализа.
5. На каких принципах основана классификация химических методов качественного анализа?
6. Укажите отличительные признаки параметров чувствительности аналитических реакций.
7. Какова должна быть степень чистоты реактивов, применяемых в аналитической химии?
8. Растворимость электролита. Назовите факторы, повышающие и понижающие растворимость.
9. Напишите формулу расчета растворимости осадка Ag_2CrO_4 .
10. Сущность солевого эффекта?
11. Отличительные признаки теорий Аррениуса и Бренстеда – Лоури.
12. Отличия протолитической теории и теории Льюиса.
13. Константа протолитического равновесия.
14. Направление протолитической реакции.
15. По каким признакам отличают кислотные буферные смеси от основных.
16. Напишите формулу расчета pH ацетатной и аммиачной буферной смеси.
17. Принципы разделения катионов IV группы от катионов V и VI групп:
Напишите уравнения реакции растворения амфотерных гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в щелочах.
18. Распишите амфотерные свойства аминифенола и аминокислот.
19. Укажите отличие нивелирующего и дифференцирующего свойств неводного растворителя.
21. Напишите уравнения реакции обнаружения иона Mn^{2+} , которые основаны на окислительно–восстановительных свойствах.

22. Составьте схему разделения и обнаружения катионов магния и марганца из их смеси.
23. Значение комплексных соединений в медицине.
24. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Привести примеры.
25. Дентантность лиганда, координационное число атома комплексообразователя.
26. Константа устойчивости и нестойкости.
27. Ряд устойчивости Ирвинга-Уильямса одготипных комплексов.
28. Влияние рН, концентрации лиганда, посторонних ионов, ионной силы и температуры на процессы комплексообразования.
29. Способы разделения и обнаружения Ag^+ ; Hg_2^{2+} , а также Co^{2+} , Fe^{3+} при их совместном присутствии.
30. Активная доля лиганда и условная константа устойчивости (нестойкости).
31. Дайте определение органическим реагентам.
32. Требования, предъявляемые к органическим реагентам.
33. Назовите аналитические эффекты реакций нитрит и нитрат ионов с антипирином. Напишите уравнения реакций.
34. Индикаторы, определение и примеры.
35. Виды, способы и фактор концентрирования.
36. Осаждение и соосаждение, привести примеры.
37. Жидкостная экстракция и ее значение в аналитической химии.
38. Основные понятия жидкостной экстракции.
39. Константа и коэффициент распределения
40. Степень извлечения и фактор разделения.
41. Адсорбционная и распределительная хроматография. Сущность, отличие и механизм разделения смеси.
42. Осадочная и пиковая хроматография. Сущность и отличие.
43. Гель и ионообменная хроматография. Сущность, отличие.
44. Колоночная и плоскостная хроматография.

45. Понятие о газовой, газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии.
46. Одномерная и двумерная хроматография в тонких слоях сорбента.
47. Классификация методов количественного анализа.
48. Требования к реакциям, применяемым в количественном анализе.
49. Виды ошибок количественного анализа.
50. Классификация и сущность гравиметрических методов, три типа химиогравиметрических определений.
51. Требования к окислителю и осадителю осаждаемой формы анализируемого вещества.
52. Составьте схему анализа нитрит и нитрат ионов при совместном присутствии.
53. В чем отличие аморфных осадков от кристаллических?
54. Зависимость растворимости осадка от радиуса осаждаемого катиона.
55. Условия получения кристаллических осадков.
56. Виды соосаждения и его влияние на результаты анализа.
57. Коллоидные растворы. Мицелла.
58. Дайте определение понятиям коагуляция, седиментация, пептизация.
59. Цель и задачи метрологической обработки результатов анализа.
60. Способы устранения случайных ошибок.
61. Меры по устранению систематических ошибок.
62. Точность аналитических весов и правила взвешивания на аналитических весах.
63. Химические ошибки, причины их возникновения и способы устранения.
64. Преимущества и недостатки титриметрических методов.
65. Сущность титриметрического метода и процесса титрования.
66. Сущность понятий титрант, титруемый раствор, точка эквивалентности. Привести пример.
67. Чувствительность и точность методов титриметрии.

68. Отличительные признаки титриметрии от гравиметрии.
69. Классификация методов титриметрии и требования к реакциям.
70. Грамм эквивалент и фактор эквивалентности. Примеры.
71. Титр и формулы расчета титра. Примеры.
72. Формула расчета навески для приготовления стандартного раствора.
73. Формула расчета эквимольной (нормальной) концентрации раствора, приготовленной по точной (аналитической) навеске.
74. Коэффициент нормирования к нормальности.
75. Требования к установочным (стандартным) веществам.
76. Приготовление стандартного раствора. Фиксаналы и их применение.
77. Классификация кислотно-основного титрования, титранты-стандарты, применяемые индикаторы, а также назначение (сфера использования).
78. Природа кислотно-основных индикаторов и причина изменения их окраски.
79. Объемные и индикаторные ошибки, причины возникновения и способы их устранения.
80. Виды индикаторных ошибок. Отличие водородной и кислотной ошибки, примеры.
81. Сущность и отличительные признаки гидроксильной и основной ошибки, примеры.
82. Уровень титрования и его влияние на величину скачка титрования.
83. Зависимость величины скачка титрования от константы диссоциации определяемого вещества.
84. Формулы расчета pH в точках эквивалентности первой и второй ступени титрования H_3PO_4 и подбор индикаторов.
85. Применение кислотно-основного титрования.
86. Сходство и отличительные признаки заместительного титрования и титрования остатка первого титрования, привести примеры.
87. Можно ли при заместительном алкалиметрическом титровании солей аммония в качестве индикатора использовать метилоранж?

88. Укажите схожесть и отличия в расчетных формулах, используемых в прямом и косвенном методах кислотно-основного титрования.
89. Напишите формулы логарифмической и экспоненциальной зависимости Э.Д.С. О.В.Р. с константой равновесия K_p .
90. Требования к О.В.Р., применяемых в редоксиметрии.

XXI. Тесты

1. Аргентометрия основана на определяется концентрация ионов:
реакциях:
 - A. Нейтрализации
 - B. Окисления и восстановления
 - C. Осаждения
 - D. Гидролиза
 - E. Комплексообразования
2. Аргентометрия включает в себя проводится в среде:
методы:
 - A. Перганатометрии
 - B. Мора и Фольгарда
 - C. Алкалиметрии
 - D. Ацидиметрии
 - E. Хроматометрии
3. Рабочим раствором в методе служит:
Мора является:
 - A. Роданид аммония
 - B. Нитрат серебра
 - C. Нитрат аммония
 - D. Хлорид серебра
 - E. Хлорид золота
4. Методами методом Мора выпадает осадок:
аргентометрии
 - A. Хлоридов
 - B. Нитратов
 - C. Фосфатов
 - D. Силикатов
 - E. Висмутатов
5. Метод Мора в аргентометрии
6. Индикатором в методе Мора
7. В точке эквивалентности в

А. Кирпичного цвета хромата серебра

В. Белый осадок хлорида серебра

С. Серый осадок нитрата серебра

Д. Красный осадок роданида серебра

Е. Бурый осадок гидроксида серебра

8. Точку эквивалентности в методе Мора определяют по:

А. Изменению цвета индикатора

В. Изменению цвета осадка

С. По обесцвечиванию раствора

Д. По началу выпадения осадка

Е. По прекращению выпадения осадка

9. В методе Фольгарда используются два рабочих раствора:

А. Кислота и основание

В. Нитрат серебра и хлорид натрия

С. Нитрат серебра и роданид аммония

Д. Роданида аммония и хлорида натрия

Е. Роданида серебра нитрата аммония

10. В методе Фольгарда используется индикатор:

А. Железоаммонийные квасцы

В. Хлорид калия

С. Аллюмокалиевые квасцы

Д. Оксид алюминия

Е. Эриохром чёрный

11. В методе Фольгарда в аргентометрии используют метод:

А. Прямого титрования

В. Обратного титрования

С. Синхронного титрования

Д. Одновременного титрования

Е. Окрашенного титрования

12. В т.э. В методе Фольгарда AgCl окрашивается в красный цвет, образующимся:

А. Хлоридом железа

В. Роданидом калия

С. Роданидом железа

Д. Хроматом серебра

Е. Гидроксидом серебра

13. Произведение растворимости - это величина, характеризующая условия реакции:

А. Осаждения

В. Окисления

С. Восстановления

Д. Нейтрализации

Е. Гидролиза

14. Из двух соединений - хлорид серебра и хромат серебра обладает меньшим значением ПР :

А. Хлорид серебра

- В. Хромат серебра
- С. Имеют равные значения ПР
- Д. Хромат калия
- Е. Комплекс хлорида и хромата серебра

15. При титровании хлорид ионов нитратом серебра в аргентометрии в т.э. образуется первым:

- А. Хлорид серебра
- В. Хромат серебра
- С. Выпадает одновременно
- Д. Дихромат серебра
- Е. Нитрат серебра

16. Произведение растворимости есть величина постоянная и равна:

- А. Произведению концентрации продуктов реакции
- В. Произведению концентрации ионов, образующих осадок
- С. Произведению концентрации ионов, образующихся в процессе реакции
- Д. Произведению концентрации исходных веществ
- Е. Произведению концентрации веществ в растворе

17. При растворении CH_3COONa в присутствии фенолфталеина раствор окрашивается в цвет:

- А. Синий

- В. Оранжевый
- С. Малиновый
- Д. Бурый

- Е. Бесцветный

18. При растворении CH_3COONa в присутствии метилоранжа раствор окрашивается в цвет:

- А. Синий
- В. Оранжевый
- С. Малиновый
- Д. Жёлтый
- Е. Бесцветный

19. Качественной реакцией на ион Al^{3+} является реакция соли алюминия с:

- А. NaOH
- В. HCl
- С. BaCl_2
- Д. Na_2CO_3
- Е. BaCO_3

20. Качественной реакцией на ион Sn^{2+} является реакция соли олова с:

- А. BaCl_2
- В. KOH
- С. Na_2CO_3
- Е. HCl
- Д. CO_3

21. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в:

- А. Спирте
- В. Эфире

C. CH_3COOH

D. NaOH

E. Толуоле

22. Качественной реакцией на ион Pb^{2+} является реакция соли свинца с:

A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

B. CH_3COOH

C. H_2SO_4

D. HNO_3

E. CH_3OH

23. Осадок PbSO_4 растворяется в:

A. CH_3COOH

B. KOH нагревание

C. HCl

D. Na_2CO_3 нагревание

E. K_2CO_3 охлаждение

24. Качественной реакцией на ион Cl^- является реакция солей хлора с:

A. AgNO_3

B. NaNO_3

C. KNO_3

D. Na_2CO_3

E. KOH

25. Качественной реакцией на ион Br^- является реакция солей брома с:

A. AgNO_3

B. NaNO_3

C. KNO_3

D. Na_2CO_3

E. KOH

26. Качественной реакцией на ион I^- является реакция солей йода с:

A. AgNO_3

B. NaNO_3

C. KNO_3

D. Na_2CO_3

E. KOH

27. Качественной реакцией на PO_4^{3-} является реакция кислых солей фосфорной кислоты с:

A. BaCl_2

B. Na_2CO_3

C. KNO_3

D. NaNO_3

E. KOH

28. Качественной реакцией на PO_4^{3-} является реакция кислых солей фосфорной кислоты с:

A. Na_2CO_3

B. Магнезиальной смесью

C. KNO_3

D. NaNO_3

E. KOH

29. Осадок гидроксида алюминия растворяется в:

A. Эфире

B. Спирте

C. CH_3COOH

D. HCl

E. Толуоле

30. Одной из характерных реакций на ион Sn^{2+} является реакция восстановления солей:

- A. Висмута
- B. Натрия
- C. Калия
- D. Железа
- E. Свинца

31. Характерной реакцией на ион Sn^{2+} является реакция восстановления солей:

- A. Ртути
- B. Натрия
- C. Калия
- D. Железа
- E. Свинца

32. Качественной реакцией на ион Al^{3+} является реакция солей алюминия с

- A. HCl
- B. NaNO_3
- C. Ализарином
- D. CH_3COOH
- E. Диметилглиоксимом

33. Соединение алюминия, обладающее антиацидным свойством:

- A. Алюминия сульфат
- B. Алюминия гидроксид
- C. Алюминия оксид

D. Алюмокалиевые квасцы

E. Алюминия триацетат

34. Соль алюминия применяемая для очистки воды:

- A. Алюминия сульфат
- B. Алюминия гидроксид
- C. Алюмокалиевые квасцы
- D. Нитрат алюминия
- E. Карбонат алюминия

35. Соединение алюминия, применяемое в медицине как вяжущее, противовоспалительное и кровоостанавливающее средство:

- A. Алюминия сульфат
- B. Алюминия гидроксид
- C. Алюмокалиевые квасцы
- D. Нитрат алюминия
- E. Карбонат алюминия

36. Соединение алюминия, применяемое при ушибах в качестве примочек и т.Д.:

- A. Основной уксуснокислый алюминий
- B. Сульфат алюминия
- C. Нитрат алюминия
- D. Алюмокалиевые квасцы
- E. Карбонат алюминия

37. Качественной реакцией на анион NO_3^- является реакция солей азотной кислоты с:

A. Металлической медью в присутствии H_2SO_4

B. Металлическим железом

C. Металлическим серебром

D. Гидроксидом натрия

E. Гидроксидом аммония

38. Характерной реакцией на анион NO_3^- является реакция солей азотной кислоты с:

A. Сульфатом железа

B. Сульфатом натрия

C. Сульфатом калия

D. Сульфатом алюминия

E. Сульфатом свинца

39. На ион CO_3^{2-} можно проводить качественную реакцию с:

A. NaCl

B. BaCl_2

C. NaNO_3

D. KNO_3

E. LiNO_3

40. Качественной реакцией на ион CO_3^{2-} является реакция солей угольной кислоты с:

A. HCl

B. NaNO_3

C. KNO_3

D. AlCl_3

E. LiNO_3

41. Качественной реакцией на ион CH_3COO^- является реакция соли уксусной кислоты с:

A. H_2CO_3

B. HCl

C. H_3PO_4

D. HNO_3

E. H_2SiO_3

42. Характерной реакцией на ион Zn^{2+} является реакция катиона с:

A. Раствором дифенилтиокарбозона

B. AgNO_3

C. KNO_3

D. NaNO_3

E. Раствором диметилглиоксима

43. Ионы Ag^+ обладают следующим свойством:

A. Вяжущее

B. Антисептическое

C. Противоаллергическое

D. Способствует росту

E. Замедляет рост

44. Качественной реакцией на ион Ag^+ является реакция иона Ag^+ с:

A. NH_4OH

B. KNO_3

C. CuSO_4

D. Na_2SO_4

E. FeSO_4

45. На ион Ag^+ проводят качественную реакцию солей серебра с:

- A. KNO_3
- B. K_2CrO_4
- C. CuSO_4
- D. Na_2SO_4
- E. FeSO_4

46. Титр раствора, где на титрование 10 мл HCl израсходовано 15,5 мл 0,05 N NaOH равен:

- A. 0,0029
- B. 0,0055
- C. 0,0775
- D. 0,292
- E. 0,775

46. Методом ацидиметрии можно определить количество:

- A. Щелочи
- B. Кислоты
- C. Кислоту и щелочь
- D. Или кислоту или щелочь
- E. Смесь кислоты и щелочи

47. Рабочий раствор - это раствор:

- A. С известной концентрацией
- B. Не зависящий от концентрации
- C. С неизвестной концентрацией
- D. Работающий при любой концентрации
- E. Определяющий цвет индикатора

48. Какой индикатор используется в методе оксидиметрии

- A. Не используется
- B. Тимолфталейн
- C. Фенолфталейн
- D. Лакмус
- E. Метилоранж

49. Определение нормальности и титра раствора KMnO_4 производится

- A. По щавелевой кислоте
- B. По слабому основанию
- C. По сильному основанию
- D. По серной кислоте
- E. По гидроксиду натрия

50. Метод объемного анализа, используемый для определения ионов хлора в моче называется:

- A. Аргентометрия
- B. Алкалиметрия
- C. Перманганатометрия
- D. Ацидиметрия
- E. Хроматометрия

51. Метод аргентометрии основан на реакциях:

- A. Осаждения
- B. Окислительно-восстановительной
- C. Нейтрализации
- D. Комплексообразования
- E. Замещения

52. Точка эквивалентности в методе аргентометрии определяется:

- А. По образованию окрашенного осадка
- В. По изменению цвета индикатора
- С. По изменению цвета рабочего раствора
- Д. По образованию окрашенного комплекса
- Е. По точке излома кривой титрования

53. Параметр на основании которого судят о последовательности образования осадков в аргентометрии:

- А. Произведение растворимости
- В. Показатель рН
- С. Показатель рОН
- Д. Константа диссоциации
- Е. Молярная концентрация

54. Формулой по которой рассчитывается произведение растворимости является:

- А. $ПР = [A^+]^n [B^-]^m$
- В. $рН = -\lg [H^+]$
- С. $рОН = -\lg [OH^-]$
- Д. $K_d = [AB] / [A^+]^n [B^-]^m$
- Е. $C_m = m / MV$

55. Осадок из раствора начинает выпадать при значении:

- А. $ПР < [A^+]^n [B^-]^m$
- В. $рН < 7$
- С. $рОН < 7$
- Д. $K_d = 10^{-9}$
- Е. $C_m = 1$ моль/л

56. Качественным реактивом на ион Fe^{+3} является:

- А. $K_4[Fe(CN)_6]$
- В. $Na_2[Co(CNS)_4]$
- С. NH_4OH
- Д. $Na_4HC_4O_4$
- Е. $NaCl$

57. Метод титриметрического анализа для определения жёсткости воды называется:

- А. Комплексонометрия
- В. Аргентометрия
- С. Перманганатометрия
- Д. Алкалиметрия
- Е. Иодометрия

58. В комплексонометрии в качестве рабочего раствора используется:

- А. Раствор Трилона Б
- В. Раствор иода
- С. Сильная кислота
- Д. Сильное основание
- Е. Перманганат калия

59. В комплексонометрии в качестве индикатора используется:

- А. Эриохром чёрный

- В. Тимолфталейн
 С. Фенолфталейн
 D. Метилоранж
 Е. Метилкрасный
60. Для определения концентрации кислот и оснований используется метод объёмного анализа называемый:
- А. Нейтрализации
 В. Оксидиметрия
 С. Перманганатометрия
 D. Комплексометрия
 Е. Осаждения
61. Метод нейтрализации в свою очередь делится на методы:
- А. Алкалиметрия, ацидиметрия
 В. Перманганатометрия, хроматометрия
 С. Иодометрия, хроматометрия
 D. Комплексонометрия, хелатометрия
 Е. Аргентометрия, перманганатометрия
62. Точка эквивалентности в методе нейтрализации определяется:
- А. По изменению окраски индикатора
 В. По выпадению осадка
 С. По изменению окраски осадка
 D. По изменению цвета рабочего раствора
 Е. По точке излома кривой титрования
63. Для определения концентрации веществ с кислой или щелочной реакцией, применяется метод титриметрии, называемый:
- А. Нейтрализации
 В. Оксидиметрии
 С. Осаждения
 D. Комплексонометрии
 Е. Аргентометрии
64. Для определения концентрации HCl в желудочном соке из методов титриметрии используется метод:
- А. Алкалиметрии
 В. Аргентометрии
 С. Перманганатометрии
 D. Ацидиметрии
 Е. Хроматометрии
65. Рабочим раствором, используемым в методе алкалиметрии является:
- А. Гидроксид натрия
 В. Гидроксид аммония
 С. Гидроксид меди
 D. Серная кислота
 Е. Азотная кислота

66. Метод оксидиметрии, используемый для определения концентрации пероксида водорода называется:

- A. Перманганатометрия
- B. Алкалиметрия
- C. Ацидиметрия
- D. Хроматометрия
- E. Хроматометрия

67. Рабочим раствором, используемым в методе перманганатометрии является:

- A. Перманганат калия
- B. Дихромат калия
- C. Раствор иода
- D. Перманганат кальция
- E. Раствор гидроксида натрия

68. Роль индикатора в методе перманганатометрии выполняет:

- A. Рабочий раствор
- B. Метилоранж
- C. Метиловый красный
- D. Фенолфталеин
- E. Исследуемый раствор

69. В основе метода оксидиметрии лежат реакции:

- A. Окисления-восстановления
- B. Нейтрализации
- C. Обмена
- D. Осаждения

E. Комплексообразования

70. Метод комплексонометрии, используемый при отравлении организма тяжелыми металлами основан на процессе:

- A. Образования хелатов
- B. Нейтрализации
- C. Замещения
- D. Обмена

E. Окислении-восстановлении

72. Вещество, образующее циклический комплекс с тяжелыми металлами называется:

- A. Комплексоном
- B. Эриохромом
- C. Органическим веществом
- D. Рабочим раствором
- E. Титрантом

73. Индикатор, используемый в методе комплексонометрии:

- A. Эриохром черный
- B. Комплексон
- C. Эриохром красный
- D. Эриохром желтый
- E. Эриохром синий

74. В зависимости от количества в организме элементы делятся на:

- A. Микро-, олиго- и макробиогенные

В. Микробиогенные и ультрамикробиогенные

С. Макробиогенные и ультрамакробиогенные

Д. s, p, d – элементы

Е. s, p, d и f – элементы

75. Процесс, на котором основан аргентометрический метод титриметрии называется:

А. Осаждение

В. Окисление

С. Восстановление

Д. Гидролиз

Е. Обмен

XXII. Рекомендуемая литература.

Основная

1. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга 1, 2003 г.
2. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982 г.
3. Практикум по аналитической химии под ред.Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.

Дополнительная

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия", 1979 г.
2. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред.проф. Васильева. – М."В.Ш", 1976 г.
- 3."Бессероводородные методы качественного анализа" под ред. Кршкова, 1989 г.