

## ТЕМА 1 ВВЕДЕНИЕ

1. Классификации в аналитической химии
2. Типы реакций, применяемых в аналитической химии

### 1. КЛАССИФИКАЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В зависимости от *цели* аналитическая химия делится на *качественный и количественный анализ*.

*Качественный анализ* решает вопрос : какие компоненты входят в состав соединения, минерала. Качественный анализ показывает, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному.

*Количественный анализ* позволяет установить количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, минерала или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ определяет содержание отдельных компонентов в анализируемом веществе или общее содержание вещества в исследуемом продукте.

В зависимости от *метода* аналитическая химия делится на *методы разделения и методы определения*.

*Методы разделения* : осаждение и соосаждение, экстракция, хроматография, электрофорез, дистилляция, электродиализ и др.

*Методы определения*: химические (гравиметрические, титриметрические), физические (спектроскопические, фотометрические, ядерно-физические, люминесцентные), физико-химические (кинетические, люминесцентные, титриметрические, фотометрические, электрохимические).

Среди спектроскопических выделяют методы : масс-спектроскопические, рентгеноспектральные, атомно-абсорбционные, эмиссионно-спектральные.

Среди ядерно-физических выделяют методы: радиоактивационные, изотопное разбавление, методы, основанные на поглощении и рассеянии излучения.

Среди электрохимических выделяют методы: кондуктометрические, кулонометрические, потенциометрические, амперометрические, полярографические.

В зависимости от *объекта* исследования различают *анализ неорганических и органических соединений*.

В зависимости от *количества вещества*, взятого для анализа, различают макро-, микро-, полумикро-, ультрамикро- методы анализа (Табл.1). В лаборатории чаще всего используют полумикро- и микроанализы.

Таблица 1

Масштабы выполнения анализа		Количество исследуемого вещества	
Название методов		Количество исследуемого вещества	
старое	новое	г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05 - 0,5	1 - 10
Микроанализ	Микроанализ Миллиграмм-метод	$10^{-3}$ - $10^{-6}$	$10^{-1}$ - $10^{-4}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6}$ - $10^{-9}$	$10^{-4}$ - $10^{-6}$

Существуют методы анализа с разложением вещества и без разложения вещества.

*Методы без разложения вещества (недеструктивные методы),* применяющиеся в настоящее время, - это физические методы. Среди них важную роль играют такие методы анализа как локальный, экспрессный, дистанционный.

Локальный анализ . Рентгеноспектральный микроанализ ( электронный зонд ), лазерный микроспектральный анализ, ионный зонд. Геологам, геохимикам, минерологам, петрографам необходимы сведения о составе мельчайших вкраплений в породы, надо разобраться в тонко

“ проросших “ друг в друга минералах. Не всегда можно выделить мономинеральную фракцию.

Рентгеноспектральный анализ: поток электронов фокусируют в пучок и бомбардируют им нужную точку образца. При этом возникшее в образце рентгеновское излучение элементов регистрируют приемником. Рентгеновские лучи характеристичны для каждого элемента, а интенсивность потока лучей пропорциональна концентрации элемента.

Лазерный микроспектральный анализ : луч лазера испаряет вещество и в ряде случаев возбуждает спектр исследуемого микроучастка.

Ионный микрозонд: ионами аргона или другого элемента бомбардируют участок анализируемого образца и с помощью масс-спектрометра регистрируют вторичные ионы, выбиваемые из бомбардируемого участка. Этот метод позволяет определять практически все элементы начала периодической системы, которые нельзя обнаружить с помощью электронного зонда. Метод обеспечивает очень низкий предел обнаружения. Ионный микрозонд позволяет видеть отдельные атомы элементов примесей в кристаллической решетке образца.

Экспрессный анализ руд или концентратов без их разложения для горнорудной индустрии ( разложение требует времени ) очень важен.

Дистанционный анализ - анализ на расстоянии. Ученые ведут анализ грунта на дне океана радиоактивационным методом. Потокон нейтронов от источника, содержащего калифорний Cf - 252, облучают донные отложения, наведенное вторичное излучение донных отложений регистрируется специальным приемником и результаты передаются на борт корабля. За 3 - 5 мин. можно определить 30 элементов. Был проведен дистанционный анализ образцов на Луне и Венере ( автоматическая станция “Луна-10” в 1966 году, гамма-спектр ).

Дистанционные анализы необходимы при анализе растворов, обладающих высокой радиоактивностью (получаемые при переработке облученного ядерного горючего); при работе с высокотоксичными химическими соединениями ; при поисках, разведке и оценке глубинных месторождений полезных ископаемых в ряде случаев целесообразно проводить анализ на значительном расстоянии между аналитиком и объектом анализа. В этом случае желательно определение нужных компонентов прямо в скважине без извлечения керна и последующего анализа его в лаборатории; определение компонентов морских вод на больших глубинах.

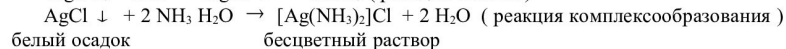
## 2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Не все химические реакции могут быть использованы в качественном анализе. Аналитическими реакциями могут быть только такие реакции, которые сопровождаются каким - либо внешним эффектом, проходят быстро и полно.

**Реакции, которые сопровождаются внешним аналитическим эффектом :**

**Образование или растворение осадка**

Например.

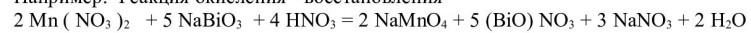


белый осадок

бесцветный раствор

**Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения**

Например. Реакция окисления - восстановления



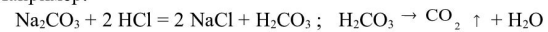
бесцветный кристаллы розовый раствор

раствор

восстановитель окислитель

**Выделение газа**

Например.



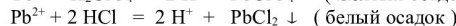
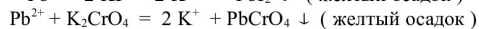
## ТЕМА 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Термины и понятия в качественном анализе
2. Условия проведения реакций
3. Способы выполнения реакций
4. Методы определения качественного состава раствора
5. Аналитические классификации ионов
6. Методы и техника разделения
7. Реакции с участием осадков
8. Комплексообразование в качественном анализе
9. Реакции окисления-восстановления в качественном анализе

### 1. ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

**Частные, характерные аналитические реакции, при которых различные реагенты дают характерные аналитические эффекты с одним ионом.**

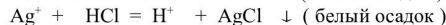
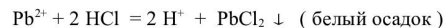
Например.



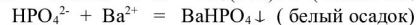
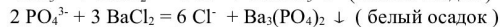
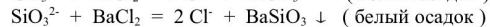
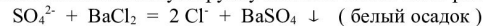
**Групповые (общие) аналитические реакции, при которых один групповой (общий) реагент образует характерный аналитический эффект с разными ионами.**

Групповыми реагентами могут быть кислоты - HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, основания - NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, соли - BaCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Например. Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2 M раствор HCl :



Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли BaCl<sub>2</sub> :



**Специфический реагент, которым можно открыть данный ион в присутствии других ионов.**

Например. Крахмал является специфическим реагентом на свободный йод I<sub>2</sub>, аналитический эффект - появление окраски темно-синего цвета. На катион Fe<sup>3+</sup> специфическим реагентом является тиоцианат анион. Взаимодействие между ними идет по уравнению :



Аналитический эффект этого взаимодействия - продукт реакции кроваво - красного цвета.

Специфичность, селективность, избирательность - одинаковые понятия.

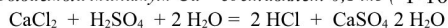
**Открытие**, обнаружение, распознавание, идентификация, определение - эти слова имеют одно значение в качественном анализе.

**Разделение** - это отделение одного иона от другого или других ионов разными способами, приемами, методами.

**Предел обнаружения** (чувствительность) - это минимальная концентрация вещества, при которой анализируемый ион можно определить данной реакцией или данным реагентом. **Предел обнаружения** или **открываемый минимум** может выражаться числом

атомов, молекул или других частиц, а также массой в микрограммах (  $1 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$  ).  
 Предел обнаружения в цветных реакциях составляет до  $10^{-11} \text{ г}$ .

Например, *открываемый минимум  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 0,1 мг (  $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$  ) реакцией*



гипс, игольчатые кристаллы

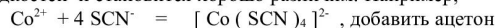
Предельное разбавление характеризует наименьшую концентрацию вещества ( иона ), при которой обнаружение его посредством данной реакции возможно. Предельное разбавление выражают отношением  $1 : g$  (где  $g$  - весовое количество растворителя на 1 весовую часть обнаруживаемого иона ). Обычно в качественном анализе применяют лишь те реакции, открываемый минимум которых не больше 50 мкг, а предельное разбавление  $1 : 1000$ .

Между открываемым минимумом ( мкг ) и предельным разбавлением существует соотношение  $m = \frac{1}{g} \cdot v \cdot 10^6$ , где  $V$  - объем раствора в мл, который берут для выполнения реакции. 1 капля раствора имеет объем 0,05 мл.

Например. При предельном разбавлении  $1 : 60000$  ( или  $6 \times 10^4$  ) и открываемом минимуме в 4 мкг, надо взять не менее  $6 \times 10^4 \times 4 \times 10^{-6} = 24 \times 10^{-2} = 0,24 \text{ мл}$  или примерно 5 капель.

Чувствительность реакции зависит : от толщины слоя раствора ( в малом слое можно не обнаружить открываемый ион, а в большом слое можно увидеть помутнение, как признак присутствия иона ); от продолжительности реакции ( увеличение продолжительности реакции увеличивает чувствительность реакции ); добавление органического растворителя повышает чувствительность реакции, добавление спирта понижает растворимость образовавшегося осадка неорганической соли.

При взбалтывании ( перемешивании ) водной реакционной смеси с органической жидкостью, не смешивающейся с водой, продукт реакции собирается на границе двух не смешивающихся жидкостей и становится хорошо различим. Например,



тетратиоцианокобальтат (II) анион голубой раствор

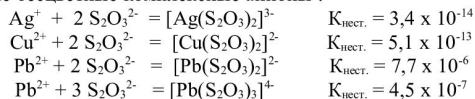
В растворе ацетона уменьшается диссоциация комплексного аниона и синяя окраска становится более интенсивной.

**Маскирование** - это прием для связывания мешающего иона в ходе выполнения анализа. "Маскирующие" вещества связывают мешающие ионы в достаточно прочные комплексы и тем самым сильно понижают их концентрацию в растворе. В качестве маскирующих веществ применяются неорганические вещества : цианиды  $\text{CN}^-$ , тиоцианиды ( роданиды )  $\text{SCN}^-$ ; фториды  $\text{F}^-$ , фосфаты  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , оксалаты  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  щелочных металлов и аммония; органические вещества - тиомочевина, лимонная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, комплексоны и др.

Например. *Катион  $\text{Fe}^{3+}$  мешает открытию катиона  $\text{Co}^{2+}$* , так как они открываются одним характерным реагентом  $\text{SCN}^-$ , но кроваво-красный цвет  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  закрывает голубой цвет иона кобальта  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . Поэтому, если открыт катион  $\text{Fe}^{3+}$ , то перед открытием катиона  $\text{Co}^{2+}$ , следует применить маскирование катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , используя маскирующие вещество фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  в виде сухой соли. Фторид ион с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  образует бесцветный комплексный ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и затем можно открывать в растворе катион кобальта  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$ , добавив к раствору смесь эфира с изоамиловым спиртом для повышения чувствительности реакции и усиления цвета раствора. Если присутствует катион  $\text{Co}^{2+}$ , то наблюдается синее окрашивание органического слоя, в который экстрагируется комплексный ион  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Например. *Открытие катиона  $\text{Zn}^{2+}$*  проводят при  $\text{pH} \sim 7$  органическим реагентом дитизоном. Образуется продукт реакции красного или розового цвета. Подобный

аналитический эффект с дитизоном образуют катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Чтобы открыть катион  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , используют прием маскирования этих катионов с помощью тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  образуют с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  устойчивые бесцветные комплексные анионы:



## 2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**pH** ( среда выполнения реакции )

Проводя ту или иную реакцию, необходимо создавать определенные условия, зависящие от свойств реагентов и образующихся продуктов реакции, так как иначе результат будет неправильным или не получится.

Например, осадки, растворимые в избытке щелочи, не выпадут в щелочной среде. Это относится к соединениям с амфотерными свойствами. Осадки, растворимые в кислотах, не выпадут в кислой среде. Поэтому одним из важнейших условий выполнения реакции является проверка и создание нужного значения pH.

### Определение и регулирование pH в ходе анализа

В ходе качественного анализа pH определяют при помощи индикаторов, цвет которых зависит от концентрации ионов водорода.

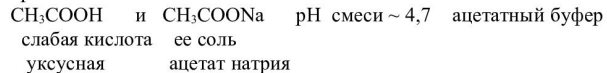
В качественном анализе чаще всего пользуются бумажными индикаторами: лакмусовая бумажка, фенолфталеиновая бумага, универсальный индикатор.

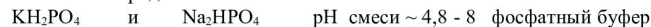
Лакмусовая бумага краснеет в кислой среде при  $\text{pH} < 5$ , синееет в щелочной среде при  $\text{pH} > 8$ . Фенолфталеиновая бумага белая (бесцветная) в нейтральной и кислой среде, малиновая (розовая, красная) в щелочной среде при  $\text{pH} > 9$ .

Универсальный индикатор - это смесь нескольких индикаторов, поэтому дает широкую шкалу значений pH: от 0 до 14 при интервале 1. Щелочная среда pH 9 и более создается добавлением 2 М раствора  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Кислая среда pH 3 и меньше создаются сильными кислотами 2 М  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . Слабокислая среда pH 4 - 5 создается 2 М  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ . Нейтральная среда создается последовательным добавлением кислоты и основания или наоборот, обычно слабыми уксусной кислотой и раствором аммиака.

Широко применяют в анализе **буферные растворы**. Их применяют, когда при выполнении опыта pH не должно изменяться и поддерживается постоянным с помощью буферной смеси. Буферные растворы ( или буферные смеси ) - это смеси слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, средних и кислых солей, кислых солей и другие смеси или отдельные соли.

Например.



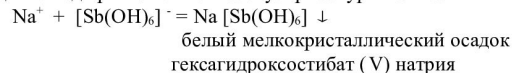
$$\begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \quad \text{и} \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{pH смеси} \sim 9 \quad \text{аммонийный ( аммиачный ) буфер} \\ \text{слабое основание} \quad \text{соль слабого основания} \\ \text{раствор аммиака} \quad \text{хлорид аммония} \end{array}$$


### Температура

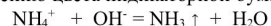
Важным условием проведения реакции является температура раствора. Некоторые реакции идут только при нагревании, другие при охлаждении, например под струей холодной водопроводной воды. Большинство аналитических реакций проходят при стандартной температуре.

Осадки, растворимость которых сильно увеличивается при нагревании, не следует получать из нагретых растворов.

Например. *Определение катиона  $\text{Na}^+$  реагентом гексагидроксостибатом (V) калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  проводят при охлаждении пробирки с реакционной смесью под струей холодной водопроводной воды из под крана. Ионно-молекулярное уравнение:*



*Определение катиона аммония  $\text{NH}_4^+$  щелочью проводят при нагревании газовой камеры (или пробирки) на водяной бане. Выделяющийся аммиак распознают по характерному запаху или изменению цвета индикаторной бумажки. Ионно-молекулярное уравнение:*

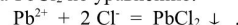


Влажная белая фенолфталеиновая индикаторная бумага покраснеет, так как выделяющийся аммиак, растворяясь в воде, образует гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ), который проявляет основные свойства и фенолфталеин окрашивается в соответствующий розовый цвет.

#### **Достаточная концентрация ионов в растворе**

При очень малых концентрациях иона в растворе реакция может не получиться. При этом учитывают открываемый минимум и предельное разбавление. При получении осадка следует помнить условие образования осадка: произведение концентрации ионов (в степени их стехиометрических коэффициентов) должно превышать величину произведения растворимости данного малорастворимого вещества.

Например. *При открытии катиона свинца  $\text{Pb}^{2+}$  действием реагентом 2 М  $\text{HCl}$  можно не увидеть белый осадок хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$  по уравнению:*



если  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < \text{ПР} (\text{PbCl}_2)$ . В этом случае следует повторить открытие  $\text{Pb}^{2+}$  с реагентом  $\text{KI}$ . Справочные значения произведения растворимости:

$$\text{ПР} (\text{PbCl}_2) = 1,6 \times 10^{-5}, \quad \text{ПР} (\text{PbI}_2) = 1,9 \times 10^{-9}$$

Из сравнения величин произведений растворимости осадков следует, что йодид свинца  $\text{PbI}_2$  менее растворим, чем хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$ , и для образования осадка йодида свинца  $\text{PbI}_2$  достаточно меньшей концентрации катионов свинца и скорее будет достигнуто соотношение  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 > \text{ПР} (\text{PbI}_2)$ .

### **3. СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ**

Реакции выполняют “сухим” способом и “мокрым” способом.

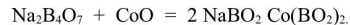
#### **Реакции “сухим” способом**

Реакции “сухим” способом проводят с твердыми веществами.

**Нагревание вещества в пламени газовой горелки (спиртовки).** Летучие соли некоторых ионов окрашивают пламя в характерный цвет:  $\text{Ca}^{2+}$  - кирпично-красный цвет,  $\text{Ba}^{2+}$  - желто-зеленый,  $\text{Na}^+$  - желтый,  $\text{K}^+$  - бледно-фиолетовый и др. По окраске пламени некоторых соединений можно определить присутствие данного элемента в исследуемом образце.

**Образование окрашенных “перлов” (стекло, стекловидных шариков).** Тетраборат натрия (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (или соль  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) при совместном прокаливании с солями некоторых d-металлов образуют окрашенные перлы (стекла), которые представляют собой двойные высокомолекулярные полиметабораты характерного цвета. Это свойство буры растворять оксиды металлов используется в аналитической химии для открытия ряда переходных металлов. Опыт проводят так: поместить в ушко платиновой проволоки небольшое количество буры и нагреть в пламени горелки. Полученный плав смочить раствором соли хрома (III) или кобальта (II). Снова нагреть в пламени. Образуются соединения следующего состава:

$\text{NaBO}_2$   $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ , окрашивающее пламя в зеленый цвет;  $2 \text{NaBO}_2$   $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ , окрашивающее пламя в синий цвет. В пламени имеет место реакция, уравнение которой можно записать в следующем виде

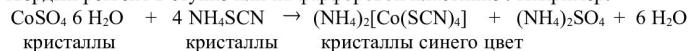


**Накаливание анализируемого вещества на угле с помощью паяльной трубки.**

Наблюдаются окрашенные налеты металлов или оксидов металлов с низкой степенью окисления. Например, свинец дает желтый налет, мышьяк дает белый налет.

**Нагревание в пламени и образование окрашенных перлов составляют пирохимический метод анализа.**

**Анализ методом растирания твердых веществ.** Растирают твердое анализируемое вещество и твердый реагент в ступке или на фарфоровой пластинке. Например:



Следует помнить, что большинство реакций, происходящих при растирании твердых веществ, идет при участии воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном образце в виде кристаллизационной воды, и к реакциям “сухим” способом их можно отнести условно. Например, сульфат кобальта (II) может быть в виде кристаллогидратов состава  $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Метод растирания используется только тогда, когда образуется окрашенный продукт или выделяется газ.

**Реакции сухим способом часто используют для анализа минералов и горных пород в полевых условиях, при геологических исследованиях и для предварительных испытаний в лабораториях.**

**Реакции “мокрым” способом**

Реакции “мокрым” способом имеют наибольшее значение и чаще всего используются в качественном анализе. **Выполнение реакции “мокрым” способом - это проведение реакции в растворах.** Для выполнения реакций “мокрым” способом вещество предварительно должно быть растворено. Растворителем может быть вода, если в воде вещество не растворяется, то пытаются растворить в различных растворителях (кислотах, смесях кислот, щелочах) или сплавляют с реагентами -“плавнями” и затем “плав” растворяют в воде или кислоте. Например, в качестве плавней можно использовать смеси твердых солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с растворами солей, кислот или оснований. Эти вещества являются электролитами и в водных растворах они диссоциируют на ионы. Поэтому реакции в растворах идут между ионами и при этом открываются не элементы, а образуемые ими ионы.

Реакции в растворах можно проводить **капельным методом** и рассматривать как **капельный метод анализа.**

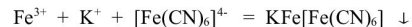
**Капельный метод анализа**

**Реакции капельным методом можно проводить в пробирке, на предметном стекле, на фарфоровой пластинке, на фильтровальной бумаге.**

**Выполнение реакции на предметном стекле.**

Образование осадка или окрашенного раствора можно наблюдать на предметном стекле. Например. *Открытие катиона  $\text{Fe}^{3+}$ .*

На предметное стекло следует нанести 1 каплю раствора  $\text{FeCl}_3$  и 1 каплю реагента  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  гексацианоферрат (II) калия. Наблюдается образование продукта реакции осадка темно-синего цвета:



**Микрорентгенофлуоресцентный метод анализа**



На предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора реагента, выпаривают на водяной бане до образования кристаллов и наблюдают продукт реакции с характерной формой кристаллов под микроскопом.

Например. *Открытие катиона  $K^+$ .*

Открытие катиона калия  $K^+$  с гексанитрокобальтатом (III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  мешает катион серебра  $Ag^+$ , который образует еще менее растворимое соединение состава  $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ , чем катион калия.

Для открытия катиона калия используют гексанитрокупрат(II)натрия и свинца  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  или гексанитрокобальтат(III)натрия и свинца  $NaPb[Co(NO_2)_6]$ . Эти реагенты образуют с катионами калия  $K^+$  черные кристаллы кубической формы состава  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  и  $KPb[Co(NO_2)_6]$ . Мешают ионы аммония  $NH_4^+$ .

Реакцию проводят следующим образом. На предметное стекло нанести 1-2 капли анализируемого раствора и осторожно выпарить досуха на водяной бане. Охладить стекло, на сухой остаток нанести каплю реагента  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ . Через несколько минут образуются черные кристаллы кубической или прямоугольной формы, которые рассматриваем под микроскопом.

#### **Выполнение реакции на фильтровальной бумаге**

На фильтровальную бумагу в определенной последовательности наносятся капли исследуемого раствора и раствора реагента, в результате образуется окрашенное пятно, по цвету которого судят о наличии определенного иона. Видимая реакция происходит на поверхности фильтровальной бумаги. Окрашенные растворимые и нерастворимые продукты реакции благодаря капиллярности бумаги удерживаются рядом с местом образования и более четко видны на белом фоне бумаги.

Для выполнения реакций применяется специально приготовленная фильтровальная бумага, можно использовать “безольные” фильтры. В осадительных реакциях на поверхности фильтровальной бумаги происходит одновременно осаждение и фильтрование: в центре образуется пятно осадка, а фильтрат концентрируется в области, окружающей пятно. На фильтровальной бумаге одновременно происходят процессы: капиллярное распределение, диффузия, разбухание, адсорбция и химическая реакция.

Например. *Открытие  $Al^{3+}$  на фильтровальной бумаге с ализарином проводят так:*

1 каплю соли алюминия поместить на фильтровальную бумагу. Затем подержать ее 1-2 мин. над склянкой с концентрированным аммиаком, не касаясь края склянки. При этом  $Al^{3+}$  осаждается аммиаком на бумаге в виде  $Al(OH)_3$ . На влажное пятно нанести 1 каплю реагента ализарина и снова подержать над концентрированным аммиаком. При этом ализарин окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Чтобы разрушить эту окраску ализарина и увидеть цвет комплексного соединения алюминия с ализарином, следует подсушить бумагу над пламенем горелки или в сушильном шкафу. Красно-фиолетовая окраска ализарина превращается в бледно-желтую, а пятно с комплексным соединением алюминия и ализарина (алюминиевый лак) станет розово-красного цвета, если есть катион алюминия.

#### **4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РАСТВОРА**

Для определения качественного состава раствора применяют **дробный метод анализа и систематический метод анализа.**

##### **Дробный метод анализа.**

Для обнаружения ионов берут из общей смеси ионов отдельную порцию исследуемого раствора и добавляют к ней специфический или характерный реагент, с помощью которого можно открыть данный ион в присутствии других ионов.

**Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно обнаружить искомые ионы в отдельных порциях, не прибегая к определенной схеме систематического анализа, называется дробным методом анализа.**

Этот метод быстрый, не требует много времени, позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Открытие иона дробным методом выполняется в два приема:

1. Сначала с помощью различных реагентов создают условия, при которых устраняется влияние мешающих ионов, регулируется нужное значение pH.
2. Затем характерной реакцией устанавливается наличие открываемого иона в растворе.

Однако дробный метод анализа эффективен, когда в растворе находится небольшое число солей. Если раствор представляет собой сложную смесь ионов, то проводят систематический метод анализа.

#### **Систематический метод анализа**

Систематический (полный) метод анализа проводится в определенной последовательности. Из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов с помощью групповых реагентов. Разделение ионов на группы проводят в определенной последовательности. Затем анализируют ионы каждой группы тоже в определенной последовательности при помощи специфических и характерных реагентов. Для разделения ионов на группы применяют различные методы, приемы, способы. Например, осаждение ионов в виде малорастворимых соединений, восстановление ионов металлами в соответствии с их стандартными окислительно-восстановительными потенциалами.

Недостатком всех систематических методов анализа является громоздкость, много промежуточных стадий и длительность выполнения отдельных операций. Многочисленные стадии разделения приводят к значительным потерям открываемых ионов. В связи с этим систематическим методом анализа трудно обнаружить малые количества.

### **5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ИОНОВ**

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируются растворы солей, кислот, оснований, которые в водном растворе находятся в виде ионов. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов, а не элементов или их соединений.

**Качественный анализ неорганических веществ делится на качественный анализ катионов и качественный анализ анионов.**

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. **Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.**

Систематический метод анализа называют по имени применяемого группового реагента.

Например. Для катионов выделяют сероводородный метод, групповым реагентом этого метода служит сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  в кислой среде.

#### *Кислотно-основная классификация катионов*

В нашем курсе рассматривается кислотно-основная классификация катионов, которая основана на действии кислот и оснований. По этой классификации (таблица 2) катионы II и III аналитических групп имеют групповой реагент разбавленную соляную  $\text{HCl}$  и серную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоту соответственно. В IV аналитическую группу сведены катионы, образующие основания с амфотерными свойствами и растворяющиеся в избытке щелочи, которая является групповым реагентом на эту группу. V и VI аналитические группы имеют групповой реагент - концентрированный раствор (25%) аммиака. Катионы VI аналитической группы образуют с концентрированным раствором аммиака растворимые комплексные аммиакаты, а катионы V аналитической группы от действия концентрированного раствора аммиака образуют осадки гидроксидов.

#### *Классификация анионов*

Известно много классификаций анионов, но каждая имеет преимущества и недостатки. Например, есть классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам: анионы - окислители, анионы - восстановители, индифферентные анионы. Известна классификация анионов по действию катиона  $Ba^{2+}$ : анионы, образующие осадок с катионом бария, и анионы, не образующие осадка с катионом бария.

Наша программа рассматривает классификацию анионов, которая основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов. Классификация анионов, рассматриваемых в данном курсе, представлена в таблице 3.

**Групповым реагентом** на I аналитическую группу анионов, в которую входят анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ , является соль бария ( $BaCl_2$  или  $Ba(CH_3COO)_2$ ). Катион  $Ba^{2+}$  с анионами I группы образует осадки белого цвета состава:  $BaSO_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$ ,  $BaSiO_3$ . Если проводить действие катионом  $Ba^{2+}$  в нейтральной среде, то образуются осадки всех анионов I группы. Если проводить эту реакцию в кислой среде, то выпадет осадок только  $BaSO_4$ , который не растворяется в кислотах. Осадки  $BaCO_3$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$  растворяются в кислотах  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ . Осадок  $BaSiO_3$  разлагается кислотой до  $H_2SiO_3$  в виде геля.

Таблица 2

Аналитическая кислотно-основная классификация катионов.

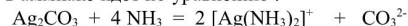
Номер группы	Ионы	Характеристика группы	Групповой реагент	Характер получаемых соединений
I	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$	Хлориды, сульфаты, основания растворимы в воде.	Не имеет	Раствор $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$
II	$Ag^+$ , $Pb^{2+}$	Хлориды не растворимы в разбавленных кислотах.	2 М раствор $HCl$	Осадок белый $AgCl$ $PbCl_2$
III	$Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $(Pb^{2+})$	Сульфаты не растворимы в кислотах.	1 М раствор $H_2SO_4$	Осадок белый $CaSO_4$ , $BaSO_4$ , $(PbSO_4)$
IV	$Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $(Sb^{3+})$ $Cr^{3+}$ , $Sn^{2+}$	Основания амфотерные и растворимы в избытке щелочи.	Избыток 4 М раствора щелочи ( $KOH$ , $NaOH$ )	Растворы $[Al(OH)_4]^-$ $[Cr(OH)_4]^-$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ $[Sn(OH)_3]^-$ $[(Sb(OH)_4)]^-$
V	$Mg^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Sb^{3+}$	Основания не растворимы в избытке щелочи.	Избыток 25% раствора аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ )	Осадок $Mg(OH)_2$ $Mn(OH)_2$ $Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ $Sb(OH)_3, (H_3SbO_3)$
VI	$Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$	Растворимые комплексные аммиакаты	Избыток 25% раствора аммиака $NH_3 \cdot H_2O$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

**Групповым реагентом на II аналитическую группу анионов** ( $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ) является  $AgNO_3$  в присутствии  $HNO_3$ . Образуются осадки:  $AgCl$  - белого цвета,  $Ag_2S$  - черного цвета. Осадок  $AgCl$  не растворяется в кислотах, но растворим в концентрированном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора комплексного соединения

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl. Осадок Ag<sub>2</sub>S не растворяется в аммиаке и холодной HNO<sub>3</sub>, но растворяется в горячей HNO<sub>3</sub>.

При действии AgNO<sub>3</sub> в нейтральной среде анионы I группы могут образовать белые осадки Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, желтые осадки Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Осадок Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выпадает из концентрированных растворов и растворяется в воде при разбавлении. Осадки карбоната, фосфата, силиката серебра растворяются в аммиаке, в азотной кислоте. Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> разлагается минеральной кислотой до H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Например. Растворение в аммиаке идет по уравнению :



При действии AgNO<sub>3</sub> в кислой среде анионы I аналитической группы не образуют осадка

Редкие анионы VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> могут образовать осадки с катионами Ag<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> состава Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ( белый), Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ( белый), AgVO<sub>3</sub> (желтый), белого цвета осадки BaMoO<sub>4</sub>,

BaWO<sub>4</sub>, Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Молибдаты растворяются в щелочах, кислотах. Вольфраматы растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах.

Анионы, как правило, открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Имеются реагенты, которые осаждают или действуют определенным образом на некоторые группы анионов ( табл. 3 ).

Таблица 3  
Аналитическая классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Получаемые соединения
I	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Раствор BaCl <sub>2</sub>	Осадки белого цвета BaSO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , BaSiO <sub>3</sub>
II	Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	Раствор AgNO <sub>3</sub> в присутствии HNO <sub>3</sub>	Осадки AgCl, Ag <sub>2</sub> S белый      черный
III	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-
IV	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Металл Zn, HCl концентрированная	Раствор синий,                      зеленый, фиолетовый W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , VOCl <sub>2</sub>

## 6. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА РАЗДЕЛЕНИЯ

Для выделения определяемого иона и удаления мешающих ионов, для разделения твердой и жидкой фаз используют следующие методы.

### 1. Фильтрование

Отсасывание фильтрующей пипеткой. Фильтрование через бумажные фильтры разной степени пористости.

### 2. Центрифугирование

В некоторых случаях центрифугирование является лучшим методом для отделения осадка от раствора, чем фильтрование. Преимущества центрифугирования перед фильтрованием: большая скорость, исключаются потери жидкой фазы на фильтрующих приспособлениях, осадки сильно спрессовываются и освобождаются от маточного раствора, на четкое разделение фаз не влияет структура твердой фазы (кристаллическая или аморфная).

### 3. Осаждение (седиментация)

Разделение при помощи методов осаждения. Особенно это нужно при проведении систематического метода анализа, чтобы выделить (отделить, разделить) определенные

группы ионов и далее их определить. Избирательное осаждение проводится для соединений, которые отличаются по своей растворимости в водных растворах. Регулируя pH, добавляя реагент, можно избирательно осадить определенные ионы, осадок которых далее отделяется.

#### 4. Маскирование

Прием для разделения. Он состоит в том, что мешающие ионы связывают в растворимые комплексные соединения или переводят в осадки. В этом случае нет необходимости фазового разделения.

Например. *Определение катиона алюминия  $Al^{3+}$  с ализарином мешают катионы  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ .* Мешающие катионы маскируют реагентом  $K_4[Fe(CN)_6]$  гексацианоферрат(II)калия, с которым эти катионы образуют осадки.

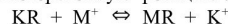
Опыт проводят следующим образом. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю маскирующего реагента  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Осадки мешающих ионов остаются в центре образовавшегося пятна, а катион алюминия  $Al^{3+}$  перемещается за счет капиллярных сил на край (периферию) пятна. На край пятна наносят каплю ализарина и держат фильтровальную бумагу над концентрированным раствором аммиака. Бумага окрашивается в фиолетовый цвет. Затем ее высушивают и наносят 1 каплю 2 М раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$ .

Если катион алюминия присутствовал в растворе, то пятно окрасится в красный (розовый) цвет. Если алюминия нет, то бумага обесцветится.

#### 5. Хроматографическое разделение

Один из наиболее перспективных методов разделения. Через колонку, заполненную **адсорбентом**, пропускают раствор, содержащий вещества, ионы, адсорбирующиеся на данном адсорбенте. Адсорбция - это притяжение ионов или молекул из раствора к поверхности адсорбента. На колонке образуются зоны насыщения. Если вещества окрашены, то и зоны будут окрашены. Колонка имеет соответствующие деления. После завершения разделения хроматограмму проявляют. Разделение компонентов происходит вследствие неодинакового распределения их между двумя фазами - подвижной и неподвижной. Подвижной фазой может быть жидкость или газ. Неподвижная фаза - твердое вещество. Поэтому в анализе выделяют газовую хроматографию, если подвижная фаза - газ, жидкостную хроматографию, если подвижная фаза - жидкость.

Ионообменная хроматография состоит в том, что некоторые твердые материалы при контакте с растворами электролитов поглощают (сорбируют) ионы из раствора, выделяя в раствор эквивалентные количества других ионов из своего состава. Такие твердые материалы называются **ионитами: катиониты (+) и аниониты (-)**. Обмен между ионитом и раствором представляет собой обратимую гетерогенную реакцию:



#### 6. Экстракция

Под экстракцией понимается процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Например, между водой и органическим растворителем. Выполнение экстракционного разделения не требует сложного и дорогого оборудования. С помощью экстракции можно разделить сложные смеси эффективнее и быстрее, чем другими методами. Экстракция широко применяется в аналитической химии. Регулируя pH, используя маскирующие реагенты, получая окрашенные комплексные соединения, можно разделять и обнаруживать ионы дробным методом.

Например. *Разделение катионов  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и открытие  $Co^{2+}$ .*

К капле исследуемого раствора  $CoCl_2$  добавить 2-3 капли 1 М раствора  $NH_4F$ , 2 капли 1М раствора  $NH_4SCN$ , 1 мл изоамилового спирта. Встряхнуть. Органический слой окрашивается в синий цвет. В этом опыте реагент фторид аммония используется как маскирующий реагент для  $Fe^{3+}$ , а изоамиловый спирт - это экстрагент для соединения кобальта.

Например, *Разделение катионов  $Sb^{3+}$  и  $Sb^{5+}$  экстракцией* смесью изопропилового эфира с раствором соляной кислоты. Примерно 98% ионов  $Sb^{3+}$  переходит в водную фазу и примерно 98% ионов  $Sb^{5+}$  остается в эфире.

#### 7. Электрохимические методы разделения

Электрохимические методы разделения основаны на различной скорости диффузии ионов. Приложение электрического поля усиливает это различие. В соответствующих приборах между электродами помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором реагента. Затем устанавливают нужное напряжение, движение ионов фиксируется на бумаге и, таким образом, выявляется точное положение ионов, которые мигрировали от поверхности анализируемого образца.

#### 8. Флотация

Флотация - это способ разделения мелких твердых частиц разных веществ при обогащении полезных ископаемых. Метод заключается во встряхивании **суспензии** (взвесь смеси двух и более веществ, из которых одно твердое распределено в виде мельчайших частичек в воде

во взвешенном состоянии) с органической жидкостью, которая не смешивается с водой. Поверхностное натяжение изменяется, происходит сцепление мелких частиц твердого вещества, в результате частицы собираются в виде тонкой пленки на поверхности раздела фаз воды и органической жидкости. Этот метод особенно полезен в тех случаях, когда надо установить образование осадка в большом объеме жидкости при добавлении к ней реагента. Лучше всего флотация происходит в нейтральных или кислых растворах.

#### 9. Разделение и обнаружение газов

При действии кислот или щелочей на твердые вещества или жидкости выделяются летучие продукты - **газы**, которые улавливаются специальными приборами. В лаборатории для этой цели используются приборы с газоотводной трубкой, сосуды Ландольта, газовая камера.

### 7. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОСАДКОВ

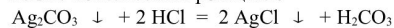
Реакции, в результате которых образуется осадок или осадок растворяется, или один осадок переходит в другой, называют реакциями с участием осадков. Осадок с большим значением ПР переходит в осадок с меньшим значением ПР. Реакции с участием осадков протекают в сторону меньшего значения ПР. Приведенные значения ПР вычисляют: справочное значение ПР возводят в степень коэффициента, стоящего в уравнении реакции перед формулой вещества. Реакции с участием осадков будут протекать в заданном направлении, если приведенное произведение растворимости осадка продукта реакции будет меньше, чем приведенное ПР исходного осадка. Как правило, направление реакции совпадает с уменьшением растворимости осадка.

Например. *Можно ли перевести осадок  $Ag_2CO_3$  в  $AgCl$ ?*

Справочные значения ПР для этих малорастворимых соединений :

$$ПР (Ag_2CO_3) = 8,2 \cdot 10^{-12}, \quad ПР (AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Для превращения можно использовать реакцию :



В этой реакции катион  $Ag^+$  переходит из одного вида осадка в другой, а анион исходного осадка связывается в малодиссоциируемую (слабую) угольную кислоту ( $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ ,  $K_1 \cdot K_2 = 20,68 \cdot 10^{-18}$ ). Для этого уравнения выражение константы равновесия имеет вид :

$$K_p = \frac{ПР(Ag_2CO_3)}{ПР^2(AgCl) \cdot K(H_2CO_3)} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{3,4 \cdot 10^{-20} \cdot 20,68 \cdot 10^{-18}} = 1,16 \cdot 10^{25}$$

Возможность превращения осадка подтверждается большим значением константы равновесия.

Например. *Избирательное осаждение ионов.* Пользуясь правилом произведения растворимости, регулируя pH раствора, можно проводить избирательное осаждение ионов.

Через раствор, содержащий 0,1 M  $\text{Sn}^{2+}$  и 0,1M  $\text{Zn}^{2+}$ , пропущен 0,1 M раствор  $\text{H}_2\text{S}$ . В каком интервале значений кислотности возможно избирательное осаждение одного из этих ионов в виде его сульфида?

Ионы цинка и олова с сероводородом образуют осадки сульфидов по уравнениям:



Концентрация ионов водорода в растворе во время осаждения любого сульфида не остается постоянной. Это видно из приведенных уравнений реакций, выделяются ионы водорода. Имеет место увеличение кислотности, понижение pH.

Из справочника выпишем значения произведения растворимостей сульфидов :

$$\text{PP}(\text{SnS}) = 1 \times 10^{-26} \quad \text{PP}(\text{ZnS}) = 1,2 \times 10^{-23}$$

Концентрация сульфид-иона может контролироваться таким образом, что один из этих ионов будет осаждаться, в то время другой ион остается в растворе. Рассчитаем для каждой соли концентрацию сульфид-иона, при которой произведение концентраций ионов равно величине ПР.

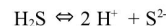
$$\text{PP}(\text{SnS}) = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{PP}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Откуда

$$[\text{S}^{2-}] = \text{PP}/[\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-26}/0,1 = 1 \times 10^{-25} \text{ моль} \quad [\text{S}^{2-}] = 1,2 \times 10^{-23}/0,1 = 1,2 \times 10^{-22} \text{ моль}$$

Из расчета следует вывод, что, если  $1,2 \times 10^{-22} > [\text{S}^{2-}] > 1 \times 10^{-25}$ , то будет осаждаться только SnS.

Концентрацию ионов водорода и pH можно вычислить из уравнения полной диссоциации сероводородной кислоты, используя значение константы полной диссоциации кислоты, равной  $1,1 \times 10^{-21}$ .



$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Из этого выражения вычислим  $[\text{H}^+]$ , используя рассчитанный выше нижний предел концентрации сульфид-иона  $[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-25}$  моль.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{1 \cdot 10^{-25}}} = 33 \text{ моль/л.}$$

Это большое значение и создать такую концентрацию ионов водорода невозможно. Следовательно, SnS должен осаждаться при любой кислотности.

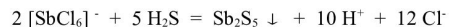
Чтобы помешать осаждению ZnS, концентрация сульфид-иона не может быть больше, чем  $1,2 \times 10^{-22}$  моль. Вычислим  $[\text{H}^+]$  при  $[\text{S}^{2-}] = 1,2 \times 10^{-22}$  :

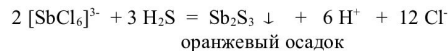
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{1,2 \cdot 10^{-22}}} = 0,96 \text{ моль/л, pH} = -\lg 0,96 = 1.$$

Чтобы достигнуть избирательного осаждения и отделения, следует создать следующее неравенство :

$$0,96 < [\text{H}^+] < 33$$

При осаждении многовалентных ( многозарядных) катионов особенно велико увеличение кислотности :





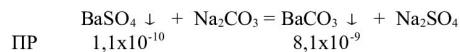
Относительное увеличение кислотности тем больше, чем выше концентрация осаждаемого катиона и чем меньше начальная концентрация водородных ионов. Повышение кислотности может привести к тому, что в растворе сильно уменьшится концентрация сульфид-ионов, и в результате этого более растворимые сульфиды не осаждаются или осаждаются частично. Увеличение кислотности может быть предотвращено применением подходящей буферной смеси или разбавлением раствора (добавляя сероводородную воду).

#### *Бескислотное растворение*

Бескислотное растворение отличается от кислотного тем, что в раствор переходит не весь осадок, как при растворении в кислоте, а избирательно - либо катион, либо анион.

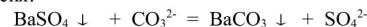
**Бескислотное растворение используют**, когда нужно менее растворимое вещество перевести в более растворимое, когда исходное вещество не растворяется в кислотах.

Например. *Перевод сульфатов щелочноземельных металлов в карбонаты по уравнению реакции:*



В стандартных условиях эта реакция невозможна. Перевод осуществляют в нестандартных условиях: осадок  $\text{BaSO}_4$  кипятят (нагревают на водяной бане) с избытком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (твердый или насыщенный раствор). Эту обработку проводят два-три раза, каждый раз удаляя из сферы реакции сульфат-ион.

Представим уравнение реакции в ионно-молекулярном виде и к нему запишем выражение константы равновесия:



$$K_p = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{8,1 \cdot 10^{-9}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

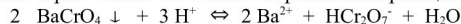
Предположим, что необходимо перевести в карбонат 0,01 моль  $\text{BaSO}_4$ . Количество соды для этого перевода вычислим из равенства:

$$\frac{1 \cdot 10^{-2}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}. \quad \text{Отсюда } [\text{CO}_3^{2-}] = 0,77 \text{ моль.}$$

Следовательно, на 1 моль сульфата нужно добавить примерно 80 моль соды. Полнота перевода часто не достигается, поэтому при последующем растворении в уксусной кислоте остается небольшой осадок части сульфатов, который можно отделить центрифугированием и отбросить.

#### **Растворение карбонатов в $\text{CH}_3\text{COOH}$**

В ходе систематического анализа открытие  $\text{Ba}^{2+}$  из раствора проводят хроматом калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . В нейтральной или щелочной средах хромат бария  $\text{BaCrO}_4$  осаждается полностью. В кислой среде полнота осаждения зависит от pH. Кислотность (pH), при которой будет полное осаждение хромата бария можно вычислить из равновесия реакции:



Выражение константы равновесия для этого уравнения имеет вид:

$$K_p = \frac{\text{ПР}^2(\text{BaCrO}_4)}{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot K(\text{HCr}_2\text{O}_7^-)} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]^2 [\text{HCr}_2\text{O}_7^-]}{[\text{H}^+]^3}$$



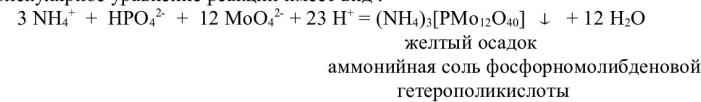
Справочные значения :  $K_{\text{дис.}}(\text{HCr}_2\text{O}_7) = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{ПР}(\text{BaCrO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ . Примем остаточную концентрацию  $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{HCr}_2\text{O}_7] = 1$  моль/л. Подставим значения в формулу и вычислим  $[\text{H}^+]$  :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{10^{-14} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-5})^2}{(1,6 \cdot 10^{-10})^2}} = 0,97 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-3}, \text{ тогда } \text{pH} = 2,9.$$

2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  имеет  $\text{pH} \approx 2,2$ . При этом значении  $\text{pH}$  можно наблюдать выпадение желтого осадка  $\text{BaCrO}_4$ . 2 М раствор  $\text{HCl}$  имеет  $\text{pH} < 1$ , следовательно, осадок не выпадет и  $\text{Ba}^{2+}$  не будет открыт, хотя он присутствует в растворе. Поэтому после перевода сульфата бария в карбонат, последний растворяют в уксусной кислоте, чтобы далее добавить хромат калия для открытия катиона бария.

Например. *Открытие фосфат-иона осаждением* .

Фосфат-ион открывают реакцией с молибденовой жидкостью ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  ).  
Ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид :



Следует добавлять избыток молибденовой жидкости, так как желтый осадок фосфорномолибдата аммония растворяется в избытке фосфата. В этом соединении комплексобразователем является фосфор (V). Фосфорномолибденовая кислота -это кристаллогидраты гетерополиокислоты состава  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n \text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 12$  или  $24$ , они хорошо растворимы в воде. Также хорошо растворимы в воде соли щелочноземельных и тяжелых металлов. Соли аммония и щелочных металлов плохо растворимы в воде.

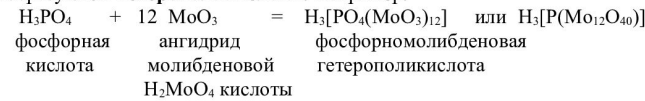
В составе гетерополиокислот в качестве комплексобразователей могут быть P, Si, В, а лигандов - ангидриды кислот молибденовой, вольфрамовой, ванадиевой и других кислот.

Гетерополиокислоты и изополиокислоты - это полиокислоты, которые формально можно рассматривать как продукты соединения кислородной кислоты с несколькими молекулами кислотного ангидрида (кислотного оксида).

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ангидрида этой же кислоты, то образуются **изополиокислоты**. Например.



Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ангидрида другой кислоты, то образуются **гетерополиокислоты**. Например.



#### **Почему в ходе систематического анализа по кислотно-основной схеме катион свинца $\text{Pb}^{2+}$ может быть осажден в виде $\text{PbCl}_2$ и $\text{PbSO}_4$ ?**

По кислотно-основной аналитической классификации катион свинца входит во вторую аналитическую группу и в скобках поставлен в третьей аналитической группе (с.12, таблица 2). Почему?

Рассмотрим осаждение катиона свинца 2 М раствором  $\text{HCl}$  ( групповой реагент на вторую аналитическую группу катионов). Концентрация анализируемого раствора соли свинца

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  равна 0,25 М.

1. Будет ли в этих условиях осаждаться хлорид свинца  $PbCl_2$ ?

Концентрации реагирующих ионов :  $[Pb^{2+}] = 0,25$  моль/л,  $[Cl^-] = 2$  моль/л.

Произведение

концентраций этих ионов имеет следующее выражение:

$$[Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = [0,25] [2] ^2 = 1$$

Найденная величина (1) больше, чем величина  $PP(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ , следовательно, в этих условиях осадок  $PbCl_2$  образуется.

2. Какая будет остаточная концентрация  $Pb^{2+}$  в растворе над осадком после проверки полноты осаждения?

Остаточную концентрацию катиона свинца над осадком будем вычислять из равенства

$$[Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = PP(PbCl_2)$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{PP(PbCl_2)}{[Cl^-]^2} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5}}{2^2} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Такая будет остаточная концентрация катиона свинца в растворе над осадком хлорида свинца после полного осаждения групповым реагентом  $HCl$ .

3. Будет ли из этого раствора осаждаться сульфат свинца  $PbSO_4$  при добавлении 1 М раствора  $H_2SO_4$  ?

Групповой реагент на третью аналитическую группу является 1 М  $H_2SO_4$  . В растворе концентрации ионов  $[Pb^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $[SO_4^{2-}] = 1$  моль/л. Произведение концентраций этих ионов равно

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \times 1 = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

Эта величина больше, чем величина произведения растворимости сульфата свинца

$PP(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ . Следовательно, в этих условиях образуется и осадок  $PbSO_4$ . Таким образом, катион свинца будет осаждаться в виде хлорида  $PbCl_2$  и сульфата  $PbSO_4$ . В первую очередь должна идти реакция осаждения наименее растворимого осадка  $PbSO_4$ , у которого при минимальной концентрации ионов будет достигнуто превышение величины произведения растворимости. Значения произведений растворимости позволяют рассчитать полноту осаждения каждого иона к началу осаждения следующего иона.

**Таким образом, правило ПР ( образование и растворение осадка) используется для открытия и определения ионов, для бескислотного растворения, для маскирования, для избирательного осаждения, для разделения и отделения.**

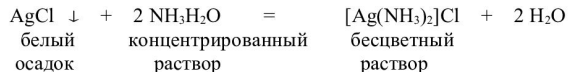
Например. При систематическом анализе катионов шести аналитических групп по кислотно-основной схеме катионы второй аналитической группы  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  отделяются от катионов других групп в виде хлоридных осадков  $AgCl$ ,  $PbCl_2$  при действии группового реагента на эту группу 2 М  $HCl$ .

## 8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

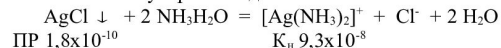
### Растворение осадка в комплексобразующих реагентах

Растворение осадка возможно путем перехода катиона металла осадка в растворимый комплексный ион, в котором катион металла выступает в качестве комплексобразователя.

Например.



Уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:



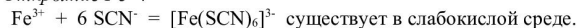
Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид :

$$K_p = \frac{PP(AgCl) \cdot K^2(NH_3 \cdot H_2O)}{K([Ag(NH_3)_2]^+) \cdot K^2(H_2O)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2}{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot (10^{-14})^2} = 6,2 \cdot 10^{15}$$

Если константа нестойкости комплексного иона значительно меньше PP соответствующего осадка, содержащего комплексообразователь, можно предполагать, что произойдет растворение в стандартных условиях.

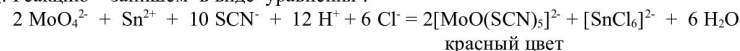
**Устойчивость комплексных соединений зависит от** природы комплексообразователя, природы лиганда, pH среды. Только некоторые комплексные соединения и ионы устойчивы в широком диапазоне pH. Для существования большинства комплексных ионов и соединений нужен определенный интервал значений pH.

Например. *Открытие Fe<sup>3+</sup>*.



Например. *Открытие молибдат-иона MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>*.

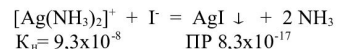
Реакцию проводят на фильтровальной бумаге последовательно нанося 2 капли конц. HCl, 1 каплю раствора NH<sub>4</sub>SCN, 1 каплю раствора, содержащего MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 1 каплю раствора SnCl<sub>2</sub>. Реакцию запишем в виде уравнения :



В этой реакции параллельно реакции комплексообразования имеет место реакция окисления-восстановления. В кислой среде катион олова Sn<sup>2+</sup> восстанавливает молибден (VI) до молибдена (V).

К распаду комплекса могут привести введение в раствор других ионов, способных реагировать с комплексообразователем, образуя малорастворимые соединения.

Например.



В результате образования малорастворимого иодида серебра концентрация ионов серебра в растворе уменьшается, что приводит к последующей диссоциации новых порций комплексного иона. Так как величина PP(AgI) значительно меньше значения константы нестойкости комплексного иона, то реакция пойдет в сторону образования малорастворимого соединения и разрушения комплексного иона. Если в комплексе ион связан прочнее, чем он мог бы связаться в новом соединении, то комплекс не разрушается, и новое соединение не образуется. Для окончательного решения вопроса о направлении реакции необходимо провести расчет, учитывая концентрации ионов.

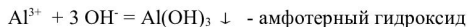
**Комплексообразование используется для определения и обнаружения ионов, для маскирования, для разделения.**

Например. *Для разделения V и VI аналитических групп катионов* используют избыток концентрированного аммиака и кристаллы NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ( соль аммония). При этом в растворе остаются катион Mg<sup>2+</sup> ( из V группы) и катионы ( VI группы) Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> в виде комплексных аммиакатов состава [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Катионы Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (V группа) образуют осадки гидроксидов Fe(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>.

## 9. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Реакции окисления - восстановления используются в качественном анализе для **определения и обнаружения, для разделения и отделения.**

Например. *Открытие катиона Cr<sup>3+</sup>* реакцией окисления-восстановления с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в избытке щелочи. Эту же реакцию используют для **разделения IV и V** аналитических групп, добавляя избыток 4 М раствора NaOH или KOH. Катионы IV группы Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, обладающие амфотерными свойствами, образуют в растворе гидроксокомплексы. При этом имеют место следующие процессы.

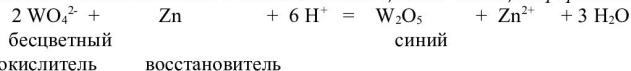


При добавлении избытка реагента NaOH происходит растворение амфотерного осадка и образование комплексного иона

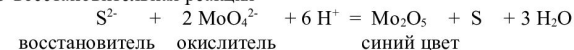


Катионы IV группы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$  в виде бесцветных гидроксокомплексов, а хром в виде хромата желтого цвета переходят в раствор, а катионы V группы остаются в осадке в виде гидроксидов (табл. 2).

Например. Обнаружение группы редких анионов  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  проводят реакцией окисления - восстановления с металлическим цинком и концентрированной HCl:



Рассматриваемые анионы в нашей программе каждый в отдельности бесцветные. При анализе смеси анионов можно наблюдать желтую или синюю окраску. Это объясняется как результат действия pH, так и реакцией обменного или окислительно-восстановительного типа между некоторыми анионами. Например, в смеси анионов может присутствовать одновременно  $\text{S}^{2-}$  (восстановитель) и  $\text{MoO}_4^{2-}$  (окислитель). Между ними имеет место окислительно-восстановительная реакция

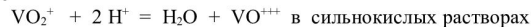
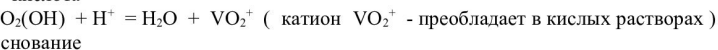
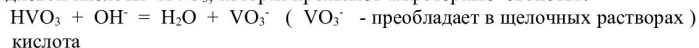


восстановитель окислитель синий цвет

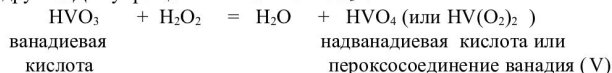
В результате этой окислительно-восстановительной реакции смесь анионов будет иметь синий цвет (молибденовая синь  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ). Молибденовая синь образуется в нейтральном или слабокислом растворе и не получается в щелочных и сильно кислых растворах.

При открытии в смеси анионов фосфат-иона с помощью молибденовой жидкости ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) сначала следует открыть  $\text{S}^{2-}$ , который реагирует с молибдат-ионом молибденовой жидкости. Если  $\text{S}^{2-}$  обнаружен, то перед открытием в растворе  $\text{PO}_4^{3-}$  следует удалить сульфид-ион следующим образом. Возьмите 3 капли исследуемого раствора, добавьте 2 капли конц.  $\text{HNO}_3$ , прокипятите раствор (нагрейте на водяной бане), затем в этом растворе открывайте  $\text{PO}_4^{3-}$  с молибденовой жидкостью как указано в прописи.

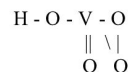
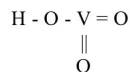
Если в растворе смеси анионов присутствует ванадат-ион  $\text{VO}_3^-$  и среда кислая, то раствор может быть желтого цвета. Растворимые ванадаты щелочных металлов и аммония бесцветны и имеют щелочную среду. Ванадаты являются производными слабой метаванадиевой кислоты  $\text{HVO}_3$ , которая проявляет амфотерные свойства:

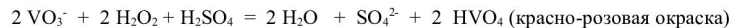


Ион  $\text{VO}^{+++}$  обладает сильными окислительными свойствами. При подкислении водные растворы ванадатов окрашиваются в оранжево-желтый цвет в результате образования поливанадатов различного состава:  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$ ,  $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{V}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}$  и другие. Для упрощения пишем ион  $\text{VO}_3^-$ .



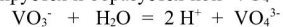
Графические формулы этих кислот имеют вид:



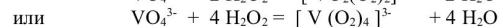
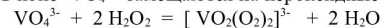


Следует избегать избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так как образуемая надванадиевая кислота  $\text{HVO}_4$  превращается в желтую ортонадванадиевую кислоту  $\text{VO}_2(\text{OH})_3$ . **Реакции мешает  $\text{MoO}_4^{2-}$ .**

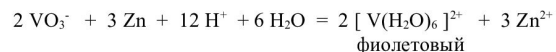
В кислой среде надванадиевая кислота  $\text{HVO}_4$  имеет красное или розовое (розовато-коричневое) окрашивание раствора. В слабокислой или щелочной средах - желтое окрашивание раствора  $[\text{VO}_2(\text{O}_2)]^{2-}$  - дипероксоортованадат анион. При этом, по-видимому, сначала ион  $\text{VO}_3^-$  гидратируется и образуется ион  $\text{VO}_4^{3-}$  по уравнению:



Затем 2 или 4 атома кислорода в ионе  $\text{VO}_4^{3-}$  замещаются на пероксидные группы  $\text{O}_2^{2-}$ :



*Восстановление  $\text{VO}_3^-$  до  $\text{V}^{II}$*  достигается действием восстановителей (металлами  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , катионами металлов  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.).



Ионы ванадия различной степени окисления имеют разную окраску:

Степень окисления ванадия	Формула иона	Цвет
V	$\text{VO}_3^-$	Бесцветный
IV	$\text{VO}^{++}$	Светло-синий
IV	$\text{V}_2\text{O}_2^{++++}$	Синий
III	$\text{V}^{+++}$	Зеленый
II	$\text{V}^{++}$	Фиолетовый

### ТЕМА 3 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

#### 1. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В количественном анализе выделяют методы химические, физические и физико-химические (смотрите стр. 4). Отнесение метода к той или иной группе зависит от того, в какой мере определение химического состава вещества данным методом основано на использовании химических или физических процессов, или сочетание тех и других процессов.

Разработаны аналитические методы, которые основаны на использовании почти всех известных химических и физических свойств атомов и молекул. Следует учитывать, что

аналитическая методика, как правило, состоит из нескольких стадий, каждая из которых основана на том или ином свойстве.

Соответственно трем агрегатным состояниям материи - твердому, жидкому, газообразному - количественные измерения можно проводить путем определения массы ( путем взвешивания ) и путем определения объемов жидких или газообразных веществ.

### Химические методы

Химические методы основаны на следующих превращениях: образование осадка или растворение осадка, образование окрашенного соединения или изменение цвета раствора, образование газообразных веществ.

Химические методы используются в анализах, которые называются "классическими". Они хорошо проверены, состоят из нескольких стадий, каждая из которых вносит свою ошибку, требует от аналитика внимательности, аккуратности, большого терпения.

### Классические химические методы анализа

#### Гравиметрия (весовой анализ).

Метод основан на измерении массы (веса) малорастворимого соединения (осадка), образующегося в результате химической реакции между **определяемым компонентом и реактивом** (осадителем). Измерение проводится путем взвешивания на аналитических весах гравиметрической формы.

Определяемый компонент + осадитель = осадок → взвешиваемая форма  
 (определяемая форма) (реактив, (осаждаемая (гравиметрическая  
 реактив) форма) форма)

#### Титриметрия (титриметрический или объемный анализ).

Метод основан на точном измерении объема раствора известного реактива, пошедшего на реакцию с определяемым компонентом. В титриметрии используют **титрованные растворы**, концентрация которых известна. Эти растворы называются **титрантами (рабочими растворами)**. Процесс постепенного приливания (добавления по каплям) раствора титранта к раствору анализируемого вещества называется **титрованием**. При титровании добавляют количество вещества титранта **эквивалентное количеству** определяемого вещества.

### Требования к реакциям, которые составляют основу методов количественного анализа

Взаимодействие между определяемым компонентом и реактивом должно идти в определенных стехиометрических отношениях по уравнению реакции. Реакция должна идти практически до конца. Продукт реакции должен быть определенного точного состава и формулы.

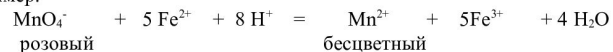
Реакция должна проходить быстро, с большой скоростью, что особенно важно при прямом титровании. Точно фиксировать точку эквивалентности при медленных реакциях трудно. Побочных или конкурирующих реакций должен быть минимум.

Должен быть удовлетворительный способ нахождения (определения) точки эквивалентности и конца титрования.

### Фиксирование точки эквивалентности

1. Безиндикаторный способ, если окрашенный реагент в процессе реакции изменяет свою окраску.

Например.



розовый бесцветный

2. Индикаторный способ. В нем используются вещества (индикаторы), которые претерпевают различные изменения при титровании: изменение окраски, выпадение в осадок и т.д., и тем самым позволяют фиксировать точку эквивалентности.

3. Инструментальный.

## 2. ТИТРИМЕТРИЯ

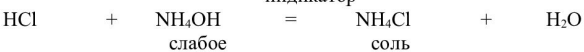
### Классификация методов титриметрического анализа по типам химических реакций

1. **Кислотно - основное титрование (метод нейтрализации)**

Например.



сильная сильное индикатор



слабое основание определяемый компонент

титрант

2. **Окислительно - восстановительное титрование**

Например.

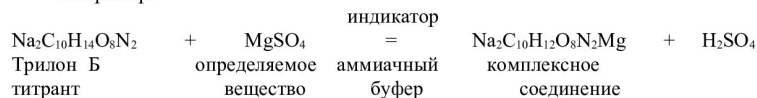


окислитель восстановитель кислая среда

титрант определяемое вещество

3. **Комплексонометрическое титрование**

Например.

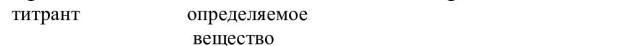


Трилон Б определяемое аммиачный комплексное

титрант вещество буфер соединение

4. **Осадительное титрование**

Например.



титрант определяемое вещество

Например. В методе Мора индикатор -  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , который в конце титрования с избытком  $\text{Ag}^+$  дает коричнево-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### Способы титрования

1. **Способ прямого титрования**

К раствору определяемого компонента добавляют небольшими порциями (по каплям) титрант до точки эквивалентности.

Способ прямого реверсионного титрования: к точному объему титранта, находящегося в конической колбе, добавляют небольшими порциями ( по каплям ) раствор определяемого вещества из бюретки.

## 2. Способ обратного титрования или титрование по остатку

При этом используют два титранта с известными точными концентрациями. В коническую колбу к раствору определяемого вещества добавляют в избыточном количестве точный объем первого титранта  $V_1$  с точной концентрацией  $C_1$ . Так как первый титрант добавлен в избытке, то часть его вступает в реакцию с определяемым веществом, а непрореагировавшая часть первого титранта остается в растворе и ее оттитровывают вторым титрантом и на это расходуется объем  $V_2$  второго титранта с концентрацией  $C_2$ .

Если концентрации титрантов равны между собой ( $C_1 = C_2$ ), то количество раствора первого титранта  $V$ , пошедшего на реакцию с определяемым компонентом, определяют по разности между добавленным  $V_1$  и оттитрованным  $V_2$  объемом:

$$V_1 - V_2 = V$$

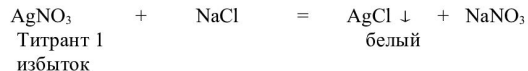
Если концентрации титрантов не равны, то вычисляют количество моль эквивалентов ( $n$ ) первого титранта, которое вступило в реакцию с определяемым веществом, по разности между количеством моль эквивалентов первого титранта  $C_1V_1$  и количеством моль эквивалента второго титранта  $C_2V_2$ :

$$n = C_1V_1 - C_2V_2$$

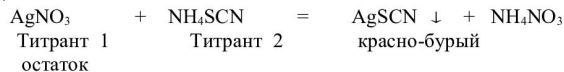
Способ обратного титрования применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро.

Например. *Определение количества хлорида натрия NaCl.*

К раствору NaCl добавляют избыточный объем первого титранта  $AgNO_3$ . Часть этого титранта вступает в реакцию с определяемым веществом по уравнению



Остаток титранта 1 ( $AgNO_3$ ), не вступившего в реакцию с NaCl, далее титруется вторым титрантом  $NH_4SCN$ .

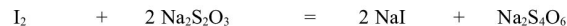
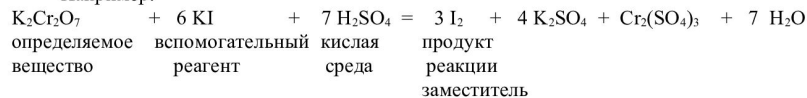


## 3. Способ заместительного титрования

Этот способ применяют, когда по каким-то причинам трудно определить точку эквивалентности, особенно при работе с неустойчивыми веществами, легко окисляемыми кислородом воздуха и др., или веществами, которые трудно определяются при прямом титровании, или реакция идет медленно.

Способ заключается в том, что к определяемому веществу добавляют вспомогательный реагент, при взаимодействии с которым **количественно** выделяется продукт реакции. Этот выделившийся продукт реакции называют **заместителем** и далее титруют соответствующим титрантом.

Например.





заместитель            титрант            индикатор

### Составные части титриметрических методов

#### 1. Титрант или рабочий раствор или вторичный стандарт

Титрантом в зависимости от метода могут быть кислота, щелочь, перманганат калия, йод и др., т.е. растворы веществ, точные концентрации которых приготовить нельзя по навеске.

Минеральные кислоты ( HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) выделить в чистом виде невозможно. Щелочи ( NaOH, KOH ) имеют непостоянный состав, так как, поглощая из воздуха CO<sub>2</sub> и влагу, изменяют состав при хранении и взвешивании. Поэтому раствор титранта готовят примерной концентрации и затем титруют раствором подходящего **стандартного вещества**.

**Установление** точной концентрации титранта по стандартному раствору ( **первичному стандарту** ) называется **стандартизацией титранта ( рабочего раствора )**.

#### 2. Первичный стандарт или установочное вещество

Раствор точной концентрации называется титрованным. Он может быть приготовлен и тогда он называется **приготовленный стандартный раствор** или **первичный стандарт**.

Его можно приготовить из фиксанала. Фиксанал - это запаянная стеклянная ампула с углублениями, в которую помещено точное количество моль эквивалентов массы вещества. Например, Фиксанал содержит точно 0,1 моль эквивалента вещества. Растворяя содержимое ампулы в мерной колбе объемом в 1 л, получают 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами в виде растворов (HCl, KOH...), так и в виде сухих веществ ( KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ...).

Содержимое ампулы **фиксанала** количественно переносят в мерную колбу определенного объема и доводят водой до метки. Для этого в горло колбы вставляют воронку, в нее вкладывают заостренный стеклянный боек, о который разбивают дно чистой ампулы. Затем заостренной стеклянной палочкой пробивают отверстие в верхней части ампулы и дают содержимое ампулы полностью стечь ( если раствор ) или высыпаться ( если сухое вещество ) в колбу. Через верхнее отверстие ампулу ополаскивают дистиллированной водой из промывалки. Хорошо промывают ампулу, воронку, затем их вынимают и доводят дистиллированной водой до метки. Закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

Можно готовить стандартный раствор из **точной навески установочного вещества**.

Установочные вещества должны обладать определенными свойствами. Они должны быть химически чистыми, легко очищаться кристаллизацией, иметь постоянный состав с определенной формулой, не изменяющейся при хранении, взвешивании. Быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу, CO<sub>2</sub> из воздуха.

#### 3. Установление точки эквивалентности, конца титрования

В ходе титрования нужно установить момент окончания реакции, конец титрования, определить точку эквивалентности, когда вещества прореагируют в эквивалентных количествах. Для определения точки эквивалентности, конца титрования используют инструментальный , индикаторный способ. В точке эквивалентности индикатор меняет окраску. Но обычно индикатор изменяет окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Иначе говоря, конечная точка титрования не всегда совпадает с точкой эквивалентности, а находится вблизи этой точки.

#### Расчеты в титриметрии

**Закон эквивалентов** : вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. В общем виде для любых реагирующих веществ по закону эквивалентов

$$n_1 = n_2,$$

где n - количество моль эквивалентов реагирующих веществ.

$$n = C_1 V_1 = C_2 V_2$$

где  $C_1$  - молярная концентрация эквивалента, моль/л.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

При одинаковой концентрации растворов реагирующих веществ реакции идут между их равными объемами.

Например. На 10,00 мл раствора кислоты расходуется 10,00 мл раствора щелочи, если их концентрации равны 0,1 моль/л.

**Титр (Т)** раствора - это масса вещества, содержащегося в 1 мл раствора (или в 1 см<sup>3</sup>), размерность - г/мл.

$$T = m(\text{вещества}) / V(\text{раствора})$$

$$T = C_1 M_1 / 1000$$

Например.  $T(\text{HCl}/\text{HCl}) = 0,0023$  г/мл читается: титр соляной кислоты (или хлороводородной кислоты) по HCl равен 0,0023 г/мл. Это означает, что каждый 1 мл этого раствора соляной кислоты содержит 0,0023 г HCl или 2,3 мг в 1 мл.

### Титр по определяемому веществу (Т (А/В)).

Этот титр используют при массовых определениях одного и того же компонента в большом количестве анализируемых проб. Вычислив титр рабочего раствора (титранта) по определяемому веществу, затем находят количество этого вещества простым умножением титра на затраченный объем раствора.

Например.  $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$  читается: титр HCl по NaOH.

Титр по определяемому веществу показывает, сколько граммов NaOH нейтрализуется (эквивалентно, соответствует) 1 мл HCl данной концентрации.

Если на титрование израсходовано 10 мл раствора HCl, то титруемый раствор содержит количество NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl}/\text{NaOH}) V(\text{HCl})$$

Титр по определяемому веществу вычисляют по формуле:

$$T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = C_1(\text{HCl}) M_1(\text{NaOH}) / 1000$$

## 3. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ или метод кислотно-основного титрования

Таблица 4

Методы нейтрализации

Название метода	Титрант	Концентрация, моль/л	Установочное вещество	Что определяют методом?
<b>Ацидиметрия</b>	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>0,1</b> 0,01	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O тетраборат натрия. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> безводный. Титрованный раствор NaOH.	Основания сильные и слабые. Соли слабых кислот. Органические соединения, обладающие основными свойствами.
<b>Алкалиметрия</b>	NaOH KOH Ba(OH) <sub>2</sub>	0,1 0,01	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O шавелевая кислота. H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> янтарная кислота.	Кислоты сильные и слабые. Соли сильных кислот, которые при гидролизе

			Титрованный раствор HCl ( H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	дают кислую среду. Органические соединения, обладающие кислыми свойствами.
--	--	--	--	--

**Точка эквивалентности** в методе нейтрализации определяется по изменению окраски индикатора. Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Ход вычислений зависит от того, как выполняют титрование: **методом пипетирования** или **методом отдельных навесок**.

**Метод пипетирования** состоит в том, что навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, доводят объем до метки и берут для титрования определенные равные (аликвотные) объемы раствора **пипеткой**.

Для вычисления используют формулу:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Например.

В мерную колбу объемом 100 мл перенесли 0,6904 г щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, растворили, довели до метки дистиллированной водой. Закрыли пробкой. Хорошо перемешали. Пипеткой взяли по 10,00 мл полученного раствора и оттитровали 0,1100 моль/л раствором NaOH, которого пошло : 9,85; 9,86; 9,84. Определите массовую долю (W%) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O в анализируемой щавелевой кислоте.

Решение.

1). Найдем среднее значение объема NaOH, пошедшее на титрование

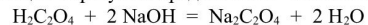
$$\frac{9,85 + 9,86 + 9,84}{3} = 9,85 \text{ мл}$$

2). Вычислим молярную концентрацию эквивалента ( нормальную концентрацию) щавелевой кислоты по формуле:

$$C_1(H_2C_2O_4) \times V(H_2C_2O_4) = C(NaOH) \times V(NaOH), \text{ отсюда}$$

$$C_1(H_2C_2O_4) = \frac{0,1100 \cdot 9,85}{10,00} = 0,1084 \text{ моль/л}$$

3). Найдем массу H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O в 100 мл ( или 0,1 л ) раствора. Исходим из того, что в результате этой реакции нейтрализации образуется средняя соль - оксалат натрия



Следовательно, молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна половине молярной массы H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O:

$$126,06 : 2 = 63,03 \text{ г/ моль.}$$

Массу щавелевой кислоты в объеме мерной колбы вычисляем по формуле :

$$m = C_1 \times M_1 \times V_1$$

Подставляем в эту формулу значения :

$$m = 0,1084 \times 63,03 \times 0,1 = 0,6832 \text{ г}$$

4). Массовую долю в процентах вычисляем по формуле :

$$W(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{m(\text{навески})} \times 100 = \frac{0,6832}{0,6904} \times 100 = 98,96\%$$

**Метод отдельных навесок**

Например. В коническую колбу взята определенная навеска  $m$  (х.ч.) щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( взвешена на аналитических весах с точностью до 0,0001 г ). Растворена в воде и полностью оттитрована раствором  $\text{NaOH}$  с индикатором метилоранжем. На титрование израсходован объем  $V$  мл раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить концентрацию  $\text{NaOH}$ .

Для вычисления концентрации  $\text{NaOH}$  используем формулу :

$$m (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C (\text{NaOH}) \times V (\text{NaOH}) \times M (1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

Из этой формулы выводим  $C (\text{NaOH})$ , все остальные данные известны.

**БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ**

Растворы с любым значением  $\text{pH}$  легко приготовить. Но сохранить  $\text{pH}$  постоянным не всегда удается,  $\text{pH}$  раствора может измениться, если имеет место выщелачивание составных частей стеклянной посуды; поглощение раствором  $\text{CO}_2$  из воздуха; в ходе реакции образуется кислота, которая понижает кислотность. В некоторых случаях нужно поддерживать постоянное значение  $\text{pH}$ , чтобы оно практически не изменялось в ходе выполнения анализа. Для этой цели используют **буферные смеси или буферные растворы**.

**Буферные смеси** - это растворы,  $\text{pH}$  которых мало изменяется от прибавления небольших количеств сильной кислоты или щелочи и почти не зависит от разбавления.

Буферные смеси регулируют концентрацию ионов водорода  $\text{H}^+$  в растворе, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих  $\text{pH}$ . Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный  $\text{pH}$  основана на том, что отдельные компоненты их связывают ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  кислот или оснований, вводимых в раствор. Эта способность имеет предел, который зависит от концентраций компонентов буферной смеси. Любая буферная смесь практически сохраняет постоянство  $\text{pH}$  лишь до прибавления некоторого определенного количества кислоты или щелочи, т.е. обладает определенной буферной емкостью. Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрации компонентов буферной смеси. 1 М буферные смеси поддерживают постоянство  $\text{pH}$  лучше, чем 0,1 М.

Буферные смеси могут быть : слабая кислота и ее соль, слабое основание и его соль, кислая и средняя соль; две кислые соли.

**Вычисление  $\text{pH}$  буферных растворов**

**Аммонийная буферная смесь** ( $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )



Слабое основание

Соль слабого основания

Диссоциирует мало

диссоциирует полностью

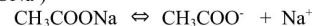
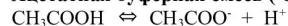
Запишем выражение константы диссоциации слабого основания :

$$K (\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Обозначим :  $[\text{NH}_4^+] = C(\text{соли})$  ;  $[\text{NH}_4\text{OH}] = C(\text{осн.})$ . Подставим обозначения в выражение константы диссоциации и выведем формулу для  $[\text{OH}^-]$  :

$$[\text{OH}^-] = K (\text{NH}_4\text{OH}) \times C (\text{осн.}) / C (\text{соли})$$

**Ацетатная буферная смесь** ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )



Слабая кислота  
диссоциирует мало

Соль слабой кислоты  
диссоциирует полностью

Запишем выражение константы диссоциации слабой кислоты:

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

Обозначим:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C(\text{соли})$ ;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(\text{к-ты})$ . Подставим обозначения в выражение константы равновесия и перепишем это выражение относительно концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K(\text{к-ты}) \times C(\text{к-ты}) / C(\text{соли})$$

Раствор разбавили, концентрации кислоты и соли уменьшаются в одинаковой степени и их отношение останется тем же, следовательно рН не изменится. При точных вычислениях концентраций ионов водорода или гидроксида в буферных смесях следует учитывать ионную силу раствора и коэффициент активности для вычисления  $a(\text{H}^+)$  и  $a(\text{OH}^-)$ .

### **КРИВЫЕ КИСЛОТНО - ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Кривые кислотно - основного титрования выражают зависимость изменения рН раствора от объема добавленного титранта. При расчете рН необходимо знать состав титриметрической смеси. Для упрощения вычислений (что не приводит к заметным ошибкам) не учитывают разбавление раствора в процессе титрования и используют понятие “концентрация”, а не “активность”.

“Кривые титрования” представляют в виде графика зависимости изменения рН от объема добавленного титранта или объема избытка определяемого вещества и избытка титранта.

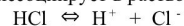
#### **Титрование сильной кислоты сильным основанием**

**NaOH - титрант, HCl - определяемое вещество.**

**Титруется 100 мл 0,1 моль/л раствора HCl 0,1 моль/л раствором NaOH.**

*До начала титрования*

HCl - сильная кислота, полностью диссоциирует в растворе:



Каждый моль HCl при диссоциации дает моль ионов водорода  $\text{H}^+$ , для данной концентрации кислоты в растворе будет 0,1 моль ионов водорода и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0,1) = 1$$

*Процесс титрования*

К 100 мл 0,1 моль/л раствора HCl добавили 90 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано 90 мл (90%) кислоты. Осталось кислоты  $100 - 90 = 10$  мл, т.е. в 10 раз меньше, чем было и, следовательно, концентрация уменьшилась в 10 раз равна  $0,1 : 10 = 0,01$  моль/л.

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2 \quad (\text{без учета разбавления})$$

(С учетом разбавления:  $C(\text{HCl}) = 0,1 \times 10 / 190 = 5,3 \times 10^{-3}$ ,  $\text{pH} = -\lg(5,3 \times 10^{-3}) = 3 - \lg 5,3 = 3 - 0,72 = 2,28$ )

К 100 мл 0,1 моль/л HCl прибавлено 99 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано (нейтрализовано) 99 мл кислоты (99%). Осталось свободной кислоты  $100 - 99 = 1$  мл. Концентрация кислоты уменьшилась еще в 10 раз и равна  $0,01 : 10 = 0,001$  моль.

$$\text{pH} = -\lg 0,001 = 3$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl прибавлено 99,9 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано 99,9 мл HCl (99,9%). Осталось  $100 - 99,9 = 0,1$  мл HCl. Концентрация свободной кислоты уменьшилась еще в 10 раз и стала равна  $0,001 : 10 = 0,0001$  моль.

$$\text{pH} = -\lg 0,0001 = 4$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавили 99,99 мл 0,1 моль/л NaOH. Оттитровано 99,99 мл HCl ( 99,99% ). Осталось свободной кислоты  $100 - 99,99 = 0,01$  мл HCl, т.е. концентрация кислоты еще уменьшилась в 10 раз и стала равной  $0,0001 : 10 = 0,00001$  моль/л.

$$pH = - \lg 0,00001 = 5$$

*В точке эквивалентности*

100 мл 0,1 моль/л HCl добавили 100 мл 0,1 моль/л NaOH. Вся кислота нейтрализована. В этот момент раствор будет содержать только продукт реакции нейтрализации соль NaCl. Эта соль сильного основания и сильной кислоты не гидролизует.

$$pH = 7.$$

Достигнута точка эквивалентности. В этой точке кислота и щелочь прореагировали в эквивалентных количествах. В этот момент нужно закончить титрование. Чтобы закончить построение кривой и увидеть изменение pH после точки эквивалентности, продолжим добавление избытка щелочи.

*После точки эквивалентности*

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 100,1 мл 0,1 моль/л NaOH. Теперь добавлено на 0,1 мл NaOH больше, чем нужно для нейтрализации. Так как вся кислота уже оттитрована, то этот избыток щелочи будет определять pH раствора.

$$C^*(NaOH) = 0,1 \times 0,1 / 200,1 = 5 \times 10^{-5}$$

$$pOH = - \lg ( 5 \times 10^{-5} ) = 4,3$$

$$pH = 14 - 4,3 = 9,7 \approx 10$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 101 мл 0,1 моль/л NaOH. Теперь добавлено на 1 мл NaOH больше, чем нужно для нейтрализации кислоты. Определяем новую концентрацию щелочи и pH в этой смеси.

$$C^*(NaOH) = 0,1 \times 1 / 201 = 5 \times 10^{-4}$$

$$pOH = - \lg ( 5 \times 10^{-4} ) = 3,3$$

$$pH = 14 - 3,3 = 10,7 \approx 11$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 110 мл 0,1 моль/л NaOH. Добавлено в избытке 10 мл NaOH. Вычислим концентрацию щелочи и pH.

$$C^*(NaOH) = 0,1 \times 10 / 210 = 4,8 \times 10^{-3}$$

$$pOH = \lg ( 4,8 \times 10^{-3} ) = 2,32$$

$$pH = 14 - 2,32 = 11,68 \approx 12$$

Полученные результаты занесем в таблицу:

pH	Избыток кислоты (% ,мл)	Избыток щелочи (% ,мл)
1	100	-
2	10	0
3	1	0
<b>4</b>	<b>0,1</b>	0
<b>5</b>	0,01	0
7	0	0
<b>10</b>	0	<b>0,1</b>
11	0	1,0
12	0	10,0

По полученным значениям pH построим график ( рис. 1 ). На оси абсцисс ( ось "X" ) откладывают имеющиеся в разные моменты титрования избыток кислоты ( определяемого вещества ) и щелочи ( титранта ) . Если титруют 100 мл раствора, то каждый 1 мл избытка кислоты ( или щелочи ) в растворе соответствует 1%. На оси ординат ( ось "y" ) откладывают соответствующие им значения pH раствора. Ход кривой слева направо

характеризует изменение pH при титровании кислоты щелочью. Наоборот, справа налево - соответствует изменению pH при титровании щелочи кислотой.

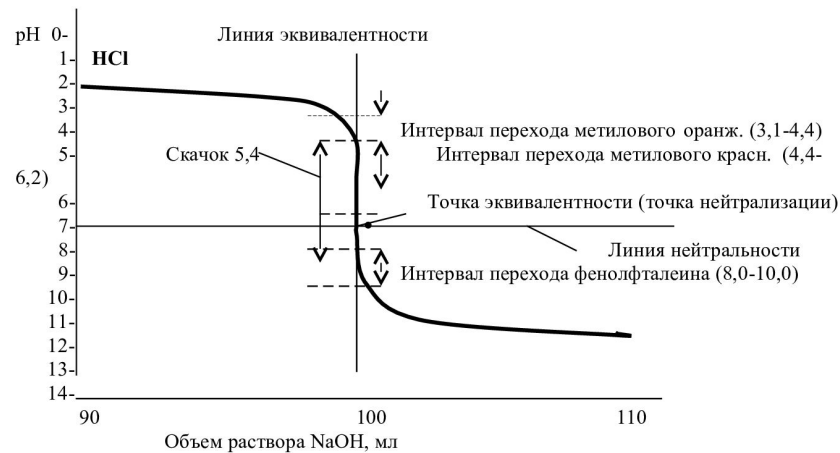


Рис.1. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

На этой кривой точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности ( $pH = 7$ ). Наблюдаем резкий скачок pH вблизи конца титрования. При прибавлении почти всей (99,9 мл) NaOH pH изменяется всего на три единицы (от 1 до 4), переход от 0,1 мл избытка кислоты до 0,1 мл избытка щелочи (т.е. от 99,9 мл до 100,1 мл прибавленной щелочи NaOH), изменяет pH от 4 до 10, на 6 единиц.

На практике титруют не 100 мл, а меньше 25 мл, то указанное понижение pH происходит от прибавления 1-2 капель раствора. Такому резкому изменению pH должна отвечать резкая перемена окраски индикатора.

Следовательно, анализ кривой показывает, что pH титруемого раствора меняется неравномерно. В начале процесса титрования pH меняется незначительно. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение pH - скачок титрования при прибавлении нескольких капель титранта.

**Скачок титрования - это прямолинейный участок на кривой титрования. Середина скачка титрования - это точка эквивалентности.**

Для системы сильная кислота - сильное основание точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности при  $pH = 7$ .

Зная переходы цвета различных индикаторов, можно выбрать индикатор для определения конца титрования. Используют индикаторы, интервал изменения цвета которых совпадает с pH скачка титрования. Наименьшую ошибку при титровании дают индикаторы с показателем титрования ( $pT$ ), совпадающим с точкой эквивалентности. Точка конца титрования может и не совпадать с точкой эквивалентности, что приводит к ошибкам титрования.

Кривая титрования дает возможность выбрать индикатор. Рассматривая кривую титрования 0,1 моль/л раствора HCl 0,1 моль/л раствором NaOH можно сделать вывод о выборе индикатора: лучше всего использовать лакмус, окраска которого изменяется при pH

= 7, т.е. как раз в точке эквивалентности данного титрования; однако, можно выбрать любой другой индикатор, который меняет свой цвет при pH, лежащем в области скачка титрования. В этом случае можно использовать **метилловый оранжевый**, и титрование закончится при  $pH = 4$ . При этом раствор будет не дотитрован. Можно использовать индикатор **фенолфталеин**, титрование закончат при  $pH = 9$ . При этом раствор будет перетитрован.

**Вывод о правиле выбора индикатора: для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования ( pT ) которых лежат в пределах скачка pH на кривой титрования.**

Величина скачка титрования зависит от : концентрации титруемых растворов и температуры. Чем больше концентрация, тем больше скачок титрования. С увеличением температуры величина скачка pH уменьшается, т.к. с изменением температуры изменяется степень ионизации воды.

*Титрование слабой кислоты сильным основанием.*

**Титрант - NaOH , определяемое вещество слабая кислота  $CH_3COOH$ .**

При вычислении pH слабой кислоты нельзя приравнять концентрацию ионов водорода  $[H^+]$  к общей концентрации кислоты в растворе, так как в растворе слабой кислоты в основном присутствуют недиссоциированные молекулы кислоты и только незначительная часть ее диссоциирует на ионы с образованием ионов водорода  $H^+$ .

100 мл 0,1 моль/л раствора  $CH_3COOH$  титруется 0,1 моль/л раствором NaOH.

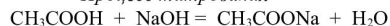
*До начала титровани.*

В растворе только уксусная слабая кислота.

$$[H^+] = \sqrt{K(NA)C(NA)}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK(NA) - \frac{1}{2} \lg (NA) = 4,76 / 2 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88 \sim 3$$

*Процесс титрования*



В растворе есть неоттитрованная слабая кислота ( HA ) и образующаяся ее соль ( MA ). Образуется буферный раствор. Соль диссоциирует полностью, а слабая кислота частично. Все имеющиеся в растворе ионы  $(A^-)$  получены при диссоциации соли, поэтому можно принять, что  $C(A^-) = C(MA)=[A^-]$ . Воспользуемся формулой для вычисления концентрации ионов водорода в буферном растворе:

$$[H^+] = K ( HA ) C ( HA ) / C ( MA )$$

Отсюда

$$pH = pK ( HA ) - \lg [ ( C(NA) / C(MA) ) ]$$

По этой формуле вычисляют pH в процессе титрования до точки эквивалентности.

**Отношение C(кислоты) / C(соли) равно отношению числа мл неоттитрованной кислоты к числу мл оттитрованной кислоты ( или числу мл прибавленной щелочи ).**

Оттитровано 50% уксусной кислоты, т.е. в 2 раза меньше, чем требуется по уравнению реакции. При этом добавлено 50 мл NaOH на 100 мл кислоты. Оттитрованная кислота превратилась в соль.. Следовательно в данный момент

$$pH = pK ( HA ) - \lg ( 50 / 50 ) = 4,76$$

Таким образом, когда оттитрована половина слабой кислоты, pH раствора равен pK слабой кислоты.

В процессе титрования до точки эквивалентности происходит медленное и постепенное изменение pH, так как это буферный раствор.

К 100 мл 0,1 моль/л  $CH_3COOH$  добавили 90 мл 0,1 моль/л NaOH. В этом случае оттитровано 90 мл уксусной кислоты. Осталось неоттитрованной 100 - 90 = 10 мл кислоты.

$$pH = pK(NA) - \lg ( 10 / 90 ) = 4,76 + 0,95 = 5,71 \sim 6$$

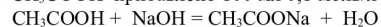
К 100 мл 0,1 моль/л кислоты добавлено 99,9 мл 0,1 моль/л NaOH. Оттитровано 99,9 мл кислоты ( 99,9% ). Осталось неоттитрованной кислоты 100 - 99,9 = 0,1 мл.



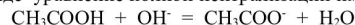
$$pH = pK(\text{HA}) - \lg(0,1 / 99,9) = 4,76 - (-3) = 7,76 \sim 8$$

*В точке эквивалентности*

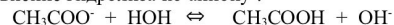
К 100 мл 0,1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавлено 100 мл 0,1 моль/л  $\text{NaOH}$ .



В ионно-молекулярном виде уравнение полной нейтрализации имеет вид:



Продуктом полной нейтрализации является соль сильного основания и слабой кислоты. Эта соль гидролизуеться по аниону. **Гидролиз этой соли определяет pH в точке эквивалентности.** Уравнение гидролиза по аниону:



Вычисляем значение pH при гидролизе данной соли по формуле:

$$pH = 7 + 4,76 / 2 + 1/2 \lg 0,1 = 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88$$

*После точки эквивалентности*

Прибавлен избыток  $\text{NaOH}$ , который присутствует в растворе вместе с образовавшейся солью  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , растворы которой имеют щелочную реакцию и поэтому, казалось бы, должны повышать pH. Однако, присутствие избытка сильной щелочи  $\text{NaOH}$  сильно подавляет гидролиз соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . И можно принять, что величина pH определяется только присутствующей в растворе щелочью  $\text{NaOH}$ .

К 100 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавлено 100,1 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{NaOH}$ . Избыток щелочи  $100,1 - 100 = 0,1$  мл. Вычислим концентрацию щелочи в общем объеме ( $100 + 100,1 = 200,1$ ):

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \times 0,1 / 200,1 = 5 \times 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$\text{Отсюда } pOH = -\lg 5 \times 10^{-5} = 5 - 0,7 = 4,3 \sim 4$$

$$pH = 14 - 4 = 10$$

**Результаты титрования сведем в таблицу и построим график (рис.2).**

pH	Избыток кислоты, %	Избыток щелочи, %
3	100	0
4,76	50	0
5,71	10	0
<b>8</b>	<b>0,1</b>	<b>0</b>
<b>8,8</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>10</b>	<b>0</b>	<b>0,1</b>

Выводы из кривой титрования (рис.2). Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и находится в щелочной области,  $pH = 8,8$ .

Скачок титрования меньше и находится в области от  $pH = 8$  (при избытке 0,1 мл кислоты) до  $pH = 10$  (при избытке щелочи 0,1 мл), т.е. всего на 2 единицы изменения pH. В этом случае может быть применен только один индикатор фенолфталеин, так как его  $pT = 9$  и лежит в пределах pH скачка титрования. Причина уменьшения скачка титрования на кривой титрования уксусной кислоты по сравнению с кривой титрования соляной кислоты заключается в следующем: уксусная кислота - слабая кислота и создает в растворе меньшую концентрацию ионов водорода, чем соляная кислота. Поэтому и скачок титрования

начинается при более высоком значении  $pH = 8$ , чем для соляной кислоты  $pH = 4$ . Заканчивается скачок титрования в обоих случаях одинаково при  $pH = 10$ , так как титруют одним и тем же титрантом  $NaOH$ .

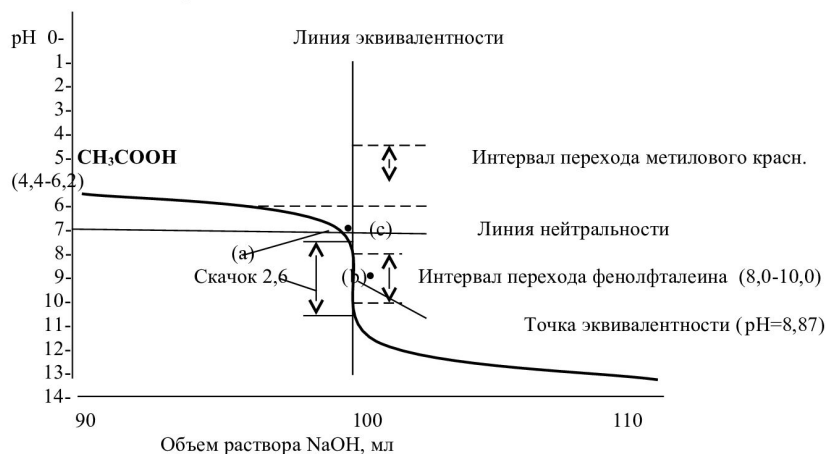


Рис.2. Кривая нейтрализации 0,1 М раствора  $CH_3COOH$  0,1 М раствором  $NaOH$

Чем слабее титруемая кислота, тем меньше скачок титрования. При константе диссоциации слабой кислоты порядка  $K = 10^{-9}$  скачок исчезает совсем. Следовательно, титрование подобных очень слабых кислот в водных растворах невозможно ни с одним индикатором.

#### 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ ( Редоксиметрия )

Окислительно -восстановительное титрование основано на реакциях окисления - восстановления. Определяемое вещество ( титруемое ) вступает в реакцию с **титрантом**. Если титрант - окислитель, то титрование называется окислительным или оксидиметрия. Если титрант - восстановитель, то титрование называется восстановительным или редуктометрия.

Для количественного анализа подходят только те окислительно-восстановительные реакции, которые протекают количественно до конца и являются необратимыми. Для таких реакций константа равновесия  $K_p > 10^8$ . Реакции с меньшей константой равновесия протекают не до конца и подвергаются сильному влиянию различных факторов (  $pH$ ,  $t$ , ионной силе раствора ). Реакция должна протекать быстро. Медленные реакции можно ускорить нагреванием или добавлением катализатора. Продукты реакции должны быть определенного состава.

**Точка эквивалентности** окислительно - восстановительной реакции зависит от величины ЭДС ( разности потенциалов окислительно- восстановительных пар  $E_{ок.}^0 - E_{восст.}^0$  ). ЭДС при химической индикации должна быть не менее 0,4 -0,5 В, при инструментальной - не менее 0,2 В. В противном случае отсутствует резкий скачок потенциала в области эквивалентности и трудно установить конец титрования.

### Характеристика титранта

Титрантами в методах окислительно-восстановительного титрования могут быть растворы окислителей и восстановителей. В зависимости от условий реакции титранты могут принимать или отдавать разное число электронов, поэтому молярная масса эквивалента титранта не является постоянной величиной. Например, титрант  $\text{KMnO}_4$  принимает разное количество электронов в зависимости от pH среды реакции:

в кислой среде  $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   $E^0 = 1,51\text{ В}$

$M_3(1/5 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31,6\text{ г/моль}$

в щелочной среде  $\text{MnO}_4^- + 1e = \text{MnO}_4^{2-}$   $E^0 = 0,56\text{ В}$

$M_3(1 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) = 158\text{ г/моль}$

в нейтральной среде  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$   $E^0 = 0,60\text{ В}$

$M_3(1/3 \text{ KMnO}_4) = 1/3 M(\text{KMnO}_4) = 158/3 = 52,7\text{ г/моль}$ .

Таким образом, в кислой среде  $\text{KMnO}_4$  является более сильным окислителем, так как стандартный электродный потенциал его окислительно - восстановительной пары является наибольшей величиной  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{ В}$ .

Титрант окислительно-восстановительного метода титрования характеризуется : типом полуреакции, где указано число передаваемых электронов; величиной окислительно-восстановительного потенциала окислительно-восстановительной пары.

### Потенциал в точке эквивалентности ( $E_{т.э.}$ ).

Если в полуреакциях титранта и определяемого вещества одинаковое число передаваемых электронов, то потенциал в точке эквивалентности будет равен среднему арифметическому соответствующих стандартных потенциалов. При разном числе передаваемых электронов потенциал в точке эквивалентности вычисляется по формуле:

$$E_{т.э.} = E^0_{\text{тир.}} \cdot n_{\text{ок.}} + E^0_{\text{оп.}} \cdot n_{\text{пр.}} / n_{\text{тир.}} + n_{\text{оп.}}$$

В методах окислительно-восстановительного титрования чаще используют титранты - окислители в связи с большей устойчивостью их растворов. Растворы титрантов - восстановителей менее устойчивы ( окисление кислородом воздуха ), хранятся недолго. Метод окислительно-восстановительного титрования называют по типу применяемого титранта ( табл.5 )

Таблица 5

### Методы окислительно-восстановительного титрования

Титрант	Название метода
$\text{KMnO}_4$ - перманганат калия	Перманганатометрия
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - дихромат калия	Дихроматометрия (бихроматометрия)
$\text{I}_2$ -йод, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - тиосульфат натрия	Иодиметрия
$\text{KIO}_3$ - иодат калия	Иодатометрия
$\text{KBrO}_3$ - бромат калия	Броматометрия
Церий $\text{Ce}$ (IV) в виде анионных комплексов $[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}$ , $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ и др.	Церийметрия

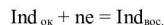
**Способы окислительно - восстановительного титрования:** прямое, обратное, заместительное.

### Индикаторы, применяемые в окислительно - восстановительном титровании

Для определения точки эквивалентности в окислительно-восстановительном методе титрования применяют различные способы.

Индикаторами могут быть вещества, изменяющие свой цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала (E) системы (**редокс-индикаторы**) ; **специфические индикаторы**, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества.

Редокс- индикаторы существуют в двух формах : окисленной  $\text{Ind}_{\text{ок}}$  и восстановленной  $\text{Ind}_{\text{восст}}$ . Их цвета отличаются.



Переход индикатора из одной формы в другую и изменение его окраски происходит при определенном потенциале, который наблюдается при равенстве окисленной и восстановленной форм индикатора. Потенциал вычисляют по уравнению Нернста :

$$E_{\text{Ind}} = E^0_{\text{Ind}} + (0,06/n) \lg [\text{Ind}_{\text{ок}} / \text{Ind}_{\text{вос}}]$$

$$\text{При } [\text{Ind}_{\text{ок}}] = [\text{Ind}_{\text{вос}}], E_{\text{Ind}} = E^0_{\text{Ind}}$$

Интервал перехода (ИП) индикатора, в котором происходит заметное изменение его окраски, лежит в пределах отношений обеих форм индикатора от 1/10 до 10/1 и равен :

$$\text{при } [\text{Ind}_{\text{ок}}] / [\text{Ind}_{\text{вос}}] = 1/10; E = E^0 + 0,06/n \lg 10^{-1} = E^0 - 0,06/n;$$

$$\text{при } [\text{Ind}_{\text{ок}}] / [\text{Ind}_{\text{вос}}] = 10/1; E = E^0 + 0,06/n \lg 10^1 = E^0 + 0,06/n$$

ИП =  $E^0 \pm 0,06/n$  - этот интервал невелик.

Редокс-индикаторы могут быть: обратимые, обратимо меняющие свой цвет при изменении потенциала системы; необратимые, которые окисляются или восстанавливаются необратимо, и цвет индикатора при этом меняется необратимо; люминесцентные, в растворах которых в определенном интервале появляется люминесценция ( свечение ).

Примеры обратимых редокс - индикаторов: дифениламин  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  применяют в кислой среде (  $\text{pH} = 0$  ), его потенциал перехода окраски  $E^0 = 0,76$  В. Имеет цвет - бесцветный и фиолетово-синий. При значении потенциала меньше, чем 0,76 В, дифениламин бесцветен.

Фенилантрапиловая кислота  $(\text{COOH})\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  растворяется в щелочной среде. Потенциал перехода окраски  $E^0 = 1,08$  В. Изменение цвета как у дифениламина. Редокс-индикаторы подбирают таким образом, чтобы потенциал изменения цвета индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования ( рис.3 ).

Примеры специфических индикаторов: крахмал на свободный иод  $\text{I}_2$ , вернее на трииодид ион  $[\text{I}_3]^-$ . Эффект - синий цвет крахмала в присутствии свободного иода. Крахмал с  $\text{I}_2$  образует смешанные адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

Тиоцианат аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  используется при титровании солей  $\text{Fe}^{3+}$ . Ион  $\text{SCN}^-$  образует с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  окрашенные в красный цвет комплексные ионы  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$  и т.д. В точке эквивалентности раствор из красного становится бесцветным.

Титрант  $\text{KMnO}_4$  сам может играть роль индикатора. При титровании перманганатом бесцветных или слабоокрашенных растворов не требуется применения индикаторов, так как избыток титранта определяется по своему собственному цвету. Температура раствора и концентрация в нем кислоты не отражается на границе видимости розового цвета. При избытке одной капли  $\text{KMnO}_4$  раствор окрашивается в розовый цвет после достижения точки эквивалентности.

Многие индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования обладают кислотными или основными свойствами и могут менять свое поведение в зависимости от pH среды. В таких случаях титрование ведут , создав необходимое pH.

#### **Факторы, изменяющие потенциал системы**

На потенциал окислительно-восстановительной системы влияет температура, концентрация вещества, pH, осадитель, комплексообразующий реагент, образование слабодиссоциирующего вещества.

Например. Для системы:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  величина равновесного потенциала зависит от концентрации ионов водорода. Повышение этой концентрации сдвигает равновесие в сторону продуктов реакции.

Введение в окислительно-восстановительную систему осадителя, осаждающего в виде малорастворимого соединения окислитель или восстановитель, изменяет потенциал системы. Если в осадок выпадает окисленная форма, то  $E^0 > E$ . Если в осадок выпадает восстановленная форма, то  $E^0 < E$ . Если в равной мере в осадок выпадают окисленная и восстановленная формы, то отношение концентраций обеих форм равно 1, а  $E^0 = E$ .

#### Построение кривых окислительно-восстановительного титрования

При построении кривых окислительно-восстановительного титрования на оси ординат (Y) откладывают значения равновесного окислительно-восстановительного потенциала в титруемом растворе определяемого вещества или титранта, а на оси абсцисс (X) - объем добавленного титранта. Считается, что в каждой точке устанавливается равновесие между окислительно-восстановительными парами (рис.3).

При титровании происходит изменение потенциала окислительно-восстановительных пар определяемого вещества и титранта, как результат изменения отношения окисленной и восстановленной форм обеих пар. Равновесный потенциал вычисляют по уравнению Нернста в любой момент титрования.

До точки эквивалентности равновесный потенциал рассчитывается для определяемого вещества по формуле :

$$E = E_{\text{ок.}}^0 + (0,06 / n) \lg ([\text{Ок.}] / [\text{Вос.]})$$

В точке эквивалентности потенциал системы определяется присутствием обеих окислительно-восстановительных пар и его вычисляем по формуле:

$$E = (E_{\text{т.ок.}}^0 + E_{\text{ок.н.ок.}}^0) / (n_{\text{т.}} + n_{\text{ок.}})$$

После точки эквивалентности, когда добавлен избыток титранта, равновесный потенциал рассчитывается для титранта по формуле:

$$E = E_{\text{т.}}^0 + (0,06 / n) \lg ([\text{Ок.}] / [\text{Вос.}])$$

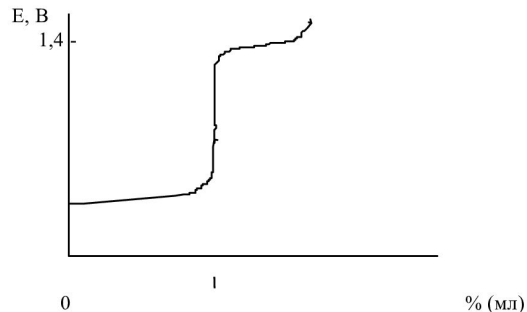


Рис. 3. Кривая окислительно-восстановительного титрования

Скачок на кривой титрования дает возможность выбрать индикатор. Потенциал изменения цвета индикатора должен находиться в пределах скачка потенциала титрования.

#### Применение методов окислительно-восстановительного титрования

1. Соединения низших степеней окисления элементов Fe(II), Cr(II), Mn(II), Ti(III), V(IV). При этом элементы повышают свою степень окисления, переходя в Fe(III), Cr(III), Mn(IV), Ti(IV), V(V). Титрантами являются сильные окислители.

2. Соединения, содержащие элементы в высших степенях окисления, восстанавливают в соединения, содержащие элемент с низкой степенью окисления. Титруют сильными восстановителями.

Например.  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливают до  $\text{Cu}^+$ . Титрантами могут быть соль  $\text{Ti(III)}$  или  $\text{Sn(II)}$ .

3. Иногда определяемый окислитель предварительно восстанавливают до низкой степени окисления, а затем титруют раствором другого окислителя.

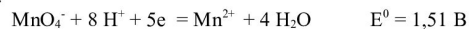
Например.  $\text{Fe(III)}$  восстанавливают на  $\text{Zn}$ - амальгаме до  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  титруют  $\text{KMnO}_4$  до  $\text{Fe(III)}$ .

4. Иногда восстановитель предварительно окисляют до высшей степени окисления, а затем титруют раствором другого восстановителя.

Например.  $\text{Ce}^{3+}$  окисляют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{Ce}^{4+}$  и титруют раствором  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ .

### ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Титрант -  $\text{KMnO}_4$ . Среда кислая, создается разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полуреакция для титранта имеет вид:



В процессе титрования розовая окраска титранта обесцвечивается. Индикатором служит сам титрант  $\text{KMnO}_4$ . При титровании в кислой среде образуются почти бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Когда весь восстановитель будет оттитрован, то лишь одна избыточная капля титранта  $\text{KMnO}_4$  окрасит раствор в розовый цвет и сразу фиксируется точка эквивалентности и конец титрования. Раствор  $\text{KMnO}_4$  приливают по каплям из бюретки. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет розовый цвет от предыдущей капли. Первые капли  $\text{KMnO}_4$  обесцвечиваются медленно. Но как только образуется немного  $\text{Mn}^{2+}$ , который является катализатором данной реакции, дальнейшее обесцвечивание проходит быстро. Нужно фиксировать момент, когда одна капля  $\text{KMnO}_4$  окрасит раствор в розовый цвет, не исчезающий в течение 30 сек.

#### Стандартизация титранта

##### Установление точной концентрации раствора титранта $\text{KMnO}_4$

Приготовить раствор  $\text{KMnO}_4$  точной концентрации можно только из фиксаналя. Обычно берут навеску несколько больше расчетной, растворяют в нужном количестве воды и выдерживают в закрытой склянке ( бутыли ) в темном месте. Если использовать горячую кипяченую воду, то срок растворения навески сокращается до 2 часов.  $\text{KMnO}_4$  - сильный окислитель и может изменять свою концентрацию в присутствии самых разных восстановителей -  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , органических примесей....Через 7-10 дней раствор  $\text{KMnO}_4$  фильтруют и стандартизируют, т.е. устанавливают точную концентрацию. Хранить  $\text{KMnO}_4$  следует в темных склянках в темноте, т.к. свет ускоряет разложение  $\text{KMnO}_4$  по реакции:

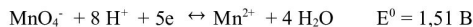
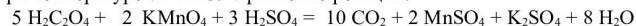


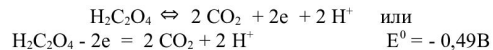
##### Установочные вещества метода перманганометрии

Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , соли  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  наиболее удобны для стандартизации. Они легко очищаются кристаллизацией, строго соответствуют своим формулам, негигроскопичны. Можно также использовать  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и др.

##### Стандартизация $\text{KMnO}_4$ по щавелевой кислоте.

Установление точной концентрации перманганата калия по щавелевой кислоте проводят при температуре 70-80°C. Уравнение реакции:

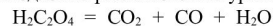




В этой реакции молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна

$$M_{\text{эк}}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2(126,04) = 63,02 \text{ г/моль.}$$

При титровании щавелевой кислоты перманганатом реакция идет медленно. Нагревание ускоряет реакцию. Нагревают до 70 - 80°C дистиллированную воду с раствором разбавленной серной кислоты, а затем в горячий раствор наливают точное количество щавелевой кислоты. Нагревать с щавелевой кислотой не рекомендуется, так как при нагревании щавелевая кислота медленно разлагается по уравнению:



Образующийся  $\text{Mn}^{2+}$  является катализатором этой реакции и ускоряет ее. Подкисление разбавленной серной кислотой повышает кислотность. Повышение кислотности ускоряет реакцию и способствует получению точных результатов.

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{вос.}} = 1,51 - (-0,49) = 2,00 \text{ В}$$

Реакция возможна, если  $E^0_{\text{ок.}} > E^0_{\text{вос.}}$

$$\text{Lg } K_p = \Delta E^0 \times n/0,06 = 2 \times 10/0,06 = 333,3. \quad K_p = 10^{333}$$

Проводят три параллельных титрования и вычисляют средний объем раствора титранта  $\text{KMnO}_4$ , пошедший на титрование.

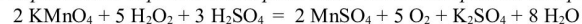
Молярную концентрацию эквивалента титранта (нормальную концентрацию)  $\text{KMnO}_4$  вычисляют по формуле:

$$C_{\text{н}}(1/5\text{KMnO}_4) = [C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] / V^{\text{тп}}(\text{KMnO}_4)$$

#### Применение метода перманганометрии

Перманганометрию используют для количественного определения восстановителей и окислителей. Восстановители за редким исключением определяют способом прямого титрования раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Например. *Определение пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  способом прямого титрования:*



Определяя окислители пользуются способом обратного титрования: к определяемому раствору окислителя добавляют избыток реагента - восстановителя с известной точной концентрацией (титрант 1), а затем остаток восстановителя оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$

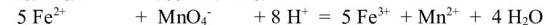
(Титрант 2).

Например. *Определение  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .*



определяемый Титрант 1

окислитель восстановитель



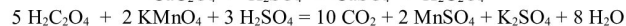
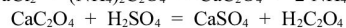
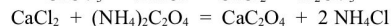
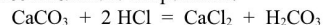
остаток Титрант 2

Титранта 1

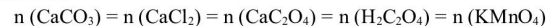
Перманганометрическое титрование оксалат иона используют для определения катионов, образующих с ним малорастворимые вещества (осадки). Например, оксалаты кальция, бария, свинца. В этом случае используют способ заместительного титрования.

Например. *Определяемое вещество -  $\text{CaCO}_3$ , определяемый компонент -  $\text{Ca}^{2+}$ .* Вспомогательные вещества - растворы  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Уравнения реакций заместительного титрования:

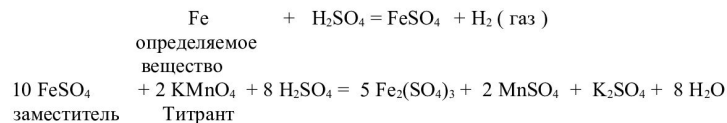


заместитель

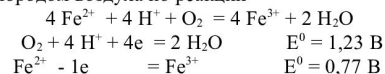


Например. *Определение железа.*

Точную навеску металлического железа растворяют в разбавленной серной кислоте, переносят раствор в мерную колбу и доводят до метки. Затем титруют аликвотные количества этого раствора титрантом  $\text{KMnO}_4$ . Уравнения этих процессов :



Титруют холодный раствор. Нагревание  $\text{Fe}^{2+}$  недопустимо из-за возможного заметного окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  кислородом воздуха по реакции

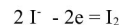


### ИОДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе этого метода лежат реакции восстановления свободного йода  $\text{I}_2$  до йодид-иона



и окисления йодид ионов в свободный йод



Для получения водных растворов йода его растворяют в  $\text{KI}$ , так как в воде йод плохо растворяется. При растворении йода в  $\text{KI}$  происходит процесс комплексообразования и йод находится в виде комплекса  $\text{KI}_3$  или комплексного иона  $[\text{I}_3]^-$ .

### Условия титрования

#### Значение pH

Иодиметрическое титрование проводят в нейтральной среде.

В кислой среде  $\text{KI}$  образует кислоту  $\text{HI}$ , которая под действием света выделяет свободный йод  $\text{I}_2$ . В сильнощелочной среде  $\text{I}_2$  взаимодействует со щелочью. Имеет место реакция диспропорционирования по уравнению :



гипоиодид



окислитель



восстановитель

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{восст.}} = 0,54 - 0,45 = 0,09 \text{ В}$$

$$\lg K_p = 0,09 \times 2 / 0,06 = 3 \quad K_p = 10^3$$

#### Температура

При повышении температуры йод  $\text{I}_2$  улетучивается, синяя окраска крахмала, которая наблюдается в присутствии свободного йода, исчезает при нагревании. Поэтому иодиметрические определения проводят без нагревания.

#### Типы титрантов в иодиметрии

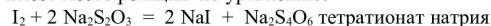
В иодиметрическом титровании применяют два вида титрантов :

1. 0,1 - 0,01 моль/л растворы йода  $\text{I}_2$  (или  $\text{I}_3^-$ ).

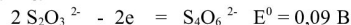


2. 0,1 - 0,01 моль/л растворы тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Между ними имеет место реакция по уравнению:



окислитель



восстановитель

$$\Delta \text{ДС} = E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{вос.}}^0 = 0,54 - 0,09 = 0,45 \text{ В}$$

Рассчитаем константу равновесия этой реакции по формуле:

$$\lg K_p = \Delta \text{ДС} \times n / 0,06 = 0,45 \times 2 / 0,06 = 15. \quad K_p = 10^{15}$$

Если в системах полуреакций титранта и определяемого вещества одинаковое число электронов, то потенциал в точке эквивалентности равен среднему арифметическому соответствующих стандартных потенциалов. Для рассматриваемой реакции потенциал в точке эквивалентности будет равен

$$E_{\text{т.э.}} = (0,54 + 0,09) / 2 = 0,315 \text{ В}$$

В данной реакции два моль ионов тиосульфата отдают два электрона, следовательно, молярная масса эквивалента восстановителя тиосульфата будет равна молярной массе.

Аналогично молярная масса йода равна атомной массе йода.

$$M_3 (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 2 M (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) / 2 = 248,2 \text{ г/моль}$$

$$M_3 (1/2\text{I}_2) = A (\text{I}) = 127 \text{ г/моль}$$

### Индикатор

Индикатором в иодиметрии является раствор ( 1% ) крахмала. Крахмал плохо растворяется в воде. При нагревании его взвеси в воде до кипения получается коллоидный раствор крахмала, который используется в иодиметрии. В присутствии свободного йода  $\text{I}_2$  раствор крахмала имеет синий цвет. При достижении точки эквивалентности, когда весь йод  $\text{I}_2$  оттитрован, синий цвет исчезает.

Раствор крахмала нельзя добавлять в концентрированные растворы йода  $\text{I}_2$ , так как синий цвет раствора тогда долго не исчезает. Крахмал адсорбирует значительные количества йода и очень медленно отдает в раствор. Рекомендуется добавлять крахмал в конце титрования, когда основная часть йода оттитрована и раствор станет желтого цвета. Возможны следующие два способа титрования.

Титрант - йод  $\text{I}_2$  ( окислитель ). Титруем йодом какой -либо восстановитель, к которому добавлен индикатор крахмал. Определяемый восстановитель не дает синей окраски с крахмалом. После достижения точки эквивалентности избыточная капля  $\text{I}_2$  йода окрасит раствор в синий цвет в присутствии крахмала.

Титрант - восстановитель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Определяемое вещество йод  $\text{I}_2$ , к которому добавлен раствор крахмала и наблюдается синий цвет. Постепенно по каплям добавляем титрант-восстановитель. В этом случае точку эквивалентности фиксируем по обесцвечиванию синей окраски, так как весь йод оттитрован восстановителем.

Преимущество иодиметрии перед другими методами титриметрии состоит в большей точности, которая объясняется высокой чувствительностью используемого индикатора крахмала.

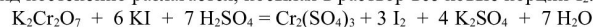
### Установочные вещества в иодиметрии

**Титрант** -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Для его стандартизации можно использовать следующие установочные вещества: раствор йода  $\text{I}_2$  ( прямой способ титрования ); стандарт дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , стандарт бромат калия  $\text{KBrO}_3$  ( заместительное титрование ).

При заместительном титровании используются вспомогательные вещества, которых берут примерно в три раза больше расчетного количества для полноты прохождения реакции.

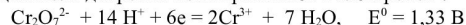
При использовании в качестве первичного стандартного раствора дихромата калия добавляют вспомогательное вещество -раствор иодида калия KI. Для завершения реакции смесь окислителя  $K_2Cr_2O_7$  с избытком KI закрывают и оставляют на 5-10 мин. в темном месте и затем титруют. KI берут в несколько раз больше, чем нужно по уравнению реакции, для того, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции. Образующийся  $I_2$  мало растворим в воде и может выпасть в осадок. В присутствии избытка KI йод  $I_2$  растворяется в KI с образованием комплексного полииодида  $K[I_3]$ .

В процессе титрования тиосульфатом равновесие реакции  $I_2 + KI = K[I_3]$  смещается влево, полииодид постепенно разлагается, посылая в раствор все новые порции  $I_2$ .



В этой реакции выделяется йод  $I_2$ . Количество эквивалентов выделившегося йода равно количеству эквивалентов вступившего в реакцию  $K_2Cr_2O_7$ . Выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом натрия  $Na_2S_2O_3$  с индикатором крахмалом.  $I_2$  в этой реакции является заместителем.

Согласно полуреакции моль дихромат иона принимает 6 электронов :

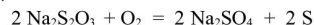


Молярная масса эквивалента окислителя дихромата калия равна 1/6 молярной массы:

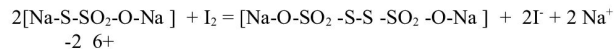
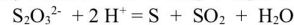
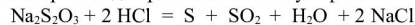
$$M, (1/6 K_2Cr_2O_7) = M (K_2Cr_2O_7) / 6 = 294,2 / 6 = 49,03 \text{ г/моль.}$$

#### *Свойства тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$*

В водных растворах  $Na_2S_2O_3$  медленно разлагается кислородом воздуха и угольной кислотой, особенно на свету.



При действии кислот происходит разложение тиосульфата :



**Титрант - йод  $I_2$** . Стандартный раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  ( способ прямого титрования ) используется для установления точной концентрации йода.

#### **Применение иодиметрического титрования**

Все окислители, имеющие более высокий потенциал, чем  $E^0 (I_2/2I^-) = 0,54 \text{ В}$ , способны окислять йодид ион ( $I^-$ ) до свободного йода  $I_2$ .

Например.

$KMnO_4$  в кислой среде  $E^0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ В}$

$MnO_2$  в кислой среде  $E^0 (MnO_2 / Mn^{2+}) = 1,23 \text{ В}$

$K_2Cr_2O_7$  в кислой среде  $E^0 (Cr_2O_7^{2-} / 2 Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$

В этих случаях используют заместительное титрование, вспомогательное вещество KI, титрант -  $Na_2S_2O_3$ .

Вещества, имеющие более низкий потенциал, чем  $E^0 (I_2/2I^-) = 0,54 \text{ В}$ , способны восстанавливать свободный йод  $I_2$  до йодид иона  $I^-$ . Титрантом является  $I_2$ . Применяют способ прямого титрования. Определяют восстановители ( сульфиты  $SO_3^{2-}$ , сульфиды  $S^{2-}$ ).

Например.

$$E^0 (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ В}$$

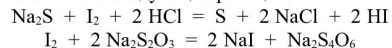
$$E^0 (Cu^{2+} / Cu^+) = 0,15 \text{ В}$$

$$E^0 (SO_4^{2-} / SO_3^{2-}) = 0,17 \text{ В}$$

$$E^0 (Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0,15 \text{ В}$$

$$E^0(S/S^{2-}) = -0,48 \text{ В}$$

Например. *Определение  $Na_2S$* . Определяемый компонент  $S^{2-}$ .  
 Титрант 1 - раствор иода  $I_2$ . Титрант 2 - раствор  $Na_2S_2O_3$ . Способ обратного титрования.  
 Индикатор - крахмал. Имеют место следующие реакции:

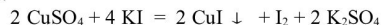


Количество эквивалентов (n) определяемого вещества будет равно:

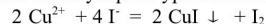
$$n(Na_2S) = n(I_2) - n(Na_2S_2O_3)$$

Например. *Определение количества меди в растворе сульфата меди  $CuSO_4$*   
 Титрант -  $Na_2S_2O_3$ . Индикатор - крахмал. Вспомогательное вещество KI. Способ заместительного титрования.

К раствору сульфата меди  $CuSO_4$  добавляют избыток иодида калия. Между ними идет реакция по уравнению:

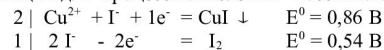


Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



В этой реакции имеют место два процесса: окисление-восстановление и осаждение, образование малорастворимого соединения иодида меди (I)  $CuI$ .

Запишем две полуреакции для процесса окисления - восстановления:



Вычислим ЭДС этой реакции:

$$\text{ЭДС} = 0,86 - 0,54 = 0,32 \text{ В}$$

Вычислим константу равновесия процесса окисления-восстановления:

$$\lg K_p = (0,32 \times 2) / 0,06 = 10,67, \text{ тогда } K_p = 10^{10,67}$$

Запишем и вычислим константу равновесия для процесса осаждения:

$$K_p = 1 / IP^2(CuI) = 1 / (10^{-12})^2 = 1 \times 10^{24}$$

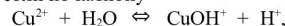
Общая константа равновесия этих двух процессов будет равна произведению вычисленных констант для каждого процесса:

$$K_{\text{общая}} = 10^{10,67} \times 10^{24} = 10^{34,67}$$

Большая величина константы равновесия указывает на возможность практически полного окисления иодида иона  $I^-$  медью (II).

Ионы водорода не участвуют в реакции, но влияние pH на ее результат велико.

При pH > 4, в связи с гидролизом соли по катиону



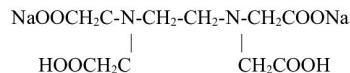
реакция замедляется и конец титрования наблюдается не четко.

При pH < 0,5 наблюдается заметное окисление  $I^-$  кислородом воздуха. Наиболее благоприятно значение pH = 3 - 4. Для подкисления лучше применять 0,5 моль/л раствор уксусной кислоты  $CH_3COOH$  или 0,2 моль/л раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ .

## 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

### Комплексонометрическое титрование

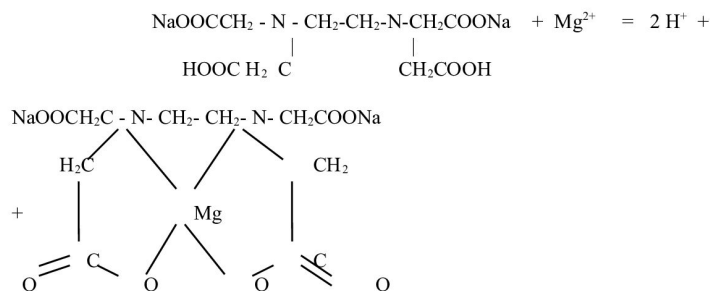
Этот метод основан на реакции образования внутрикислотных соединений со специальными органическими реагентами. Такими реагентами являются аминополикарбоновые кислоты и их соли, названные **комплексонометрическими**. Если комплексонометрические используют в качестве титранта для образования внутрикислотного соединения, то метод называют комплексонометрией. Комплексонометрических много. Рассмотрим **комплексон III или Трилон Б или ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты)**.



В этой молекуле третичный азот, имеющий неподеленную пару электронов, которую способен отдать на вакантную орбиталь катиона металла по донорно-акцепторному механизму (азот - донор, катион металла - акцептор). Два атома азота в молекуле способны образовывать две координационные связи.

Два катиона водорода (два протона) двух карбоксильных групп способны замещаться на металл по принципу электростатического взаимодействия. Следовательно, у ЭДТА четыре функциональных атома для координации к металлу. Этот лиганд можно назвать тетраденатным. В практике его чаще всего используют в комплексометрии, так как он лучше растворяется в воде. Его эмпирическая формула -  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , для сокращения запишем  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При взаимодействии катионов металла с ЭДТА образуются комплексные соединения в соотношении металл : ЭДТА = 1 : 1. Например.



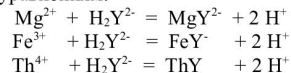
Атомы азота в молекуле расположены таким образом, что при комплексообразовании могут возникнуть 5- или 6-членные циклы. ЭДТА образует пятичленные хелатные циклы с катионами металла. Освобождающиеся ионы водорода понижают pH раствора.

Комплексы многих ионов металлов с ЭДТА образуются легко, они достаточно устойчивы и в большинстве растворимы в воде. Эти свойства позволяют использовать ЭДТА для титриметрического определения многих металлов. Но так как в процессе реакции освобождаются ионы водорода, то значение pH влияет на процесс комплексообразования.

Например, при pH=10 катионы щелочноземельных металлов при добавлении эквивалентного количества ЭДТА в растворах полностью связываются в комплекс, а при pH=5 устойчивость полученных соединений очень мала и их нельзя больше титровать.

Однако, при pH=5 в присутствии катионов щелочноземельных металлов можно титровать двухзарядные ионы тяжелых металлов, так как их комплексы с ЭДТА при pH=5 более устойчивы, чем комплексы щелочноземельных металлов.

При pH=2 устойчивы комплексы трехзарядных (и более) ионов ( $\text{Fe}^{3+}$ , Ti (IV)), их можно определять в присутствии двухзарядных ионов металлов. Комплексообразование с ЭДТА ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ) идет по следующим уравнениям:



Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА различна и зависит от природы металла (его заряда и электронного строения) и от pH среды. Наиболее устойчивы комплексы с ЭДТА

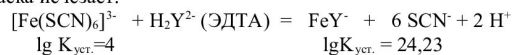
многозарядных ионов р- и d- металлов могут образоваться в кислой среде. Их логарифмы констант устойчивости, например, для  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\lg K = 27,9$ );  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lg K = 25,1$ );  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\lg K = 23,0$ ).

Менее устойчивы комплексы с ЭДТА образуют ионы s-металлов:  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\lg K = 7,8$ );  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\lg K = 8,7$ );  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\lg K = 10,7$ ). Их определение проводят в щелочной среде.

### Индикаторы комплексонометрического титрования

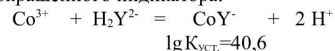
В комплексонометрических титрованиях для обнаружения скачка  $pM$  ( $pM = -\lg[M^{n+}]$ ) в точке эквивалентности используют изменение окраски, вызванное разрушением ранее образовавшегося комплекса определяемого металла с индикатором. В зависимости от интенсивности окраски различают:

1. Окраска образовавшегося комплекса характерна для самого комплекса. Например, роданидные комплексы железа (III) ( $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ). Эти комплексы слабо окрашены в кроваво-красный цвет, pH определения 2-3. Кобальт (II) образует окрашенный в синий цвет роданидный комплекс  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . Для устойчивости окраски роданидных комплексов добавляют спирт или ацетон. Титруют раствором ЭДТА. Около точки эквивалентности окраска исчезает.



комплексонат кобальта (II)

2. Существуют флуоресцирующие соединения, которые используют в качестве индикаторов. Они называются металлфлуоресцирующие индикаторы и способны образовывать комплексы с ионами металлов. Их удобно применять при титровании окрашенных растворов. Особенно при титровании многих переходных металлов, комплексы которых с ЭДТА часто интенсивно окрашены ( $\text{CoY}^-$ ), что затрудняет индикацию конечной точки титрования при помощи окрашенного индикатора.



фиолетово-красный

Изменение флуоресценции лучше наблюдать в темноте (светонепроницаемый кожух с глазком), освещая сосуд для титрования ультрафиолетовыми лучами. Изменение флуоресценции бывает резким, поэтому конец титрования устанавливается с большой точностью. Правда, для глаз исследователя это более утомительный процесс, чем наблюдение за изменением окраски индикатора.

Например,  $\text{Al}^{3+}$  определяют добавлением флуоресцирующего вещества Морина, который

дает желто-зеленое свечение в присутствии иона алюминия.

Оксин (8-оксихинолин) используется как флуоресцирующий индикатор для определения галлия при  $pH = 2,5-3,5$  в присутствии гидроксиламина  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Точку эквивалентности определяют по ослаблению флуоресценции. В молекуле 8-оксихинолина (оксин) имеется хромофорная группа (носитель цветности)  $-\text{N} = \text{C} <$  и ауксохромная группа (усилитель цвета)  $-\text{OH}$ .

Известно, что оксинаты некоторых металлов флуоресцируют сильнее, чем свободный оксин.

3. Существуют окислительно-восстановительные индикаторы, которые можно применять для установления точки эквивалентности в комплексонометрии. При этом металл, скачок которого фиксируется, должен быть одним из компонентов окислительно-восстановительной системы. Но это трудно осуществить и практически не используется.

4. Наиболее важная группа индикаторов - органические красители. Они способны образовывать комплексы с ионами металлов, выступая как лиганды; в этом случае

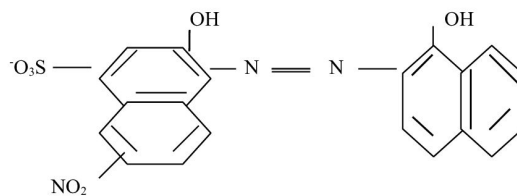
окраска объясняется структурными свойствами красителя, такие комплексы интенсивно окрашены. Эти индикаторы называют металлоиндикаторами или металлохромные индикаторы.

Металлоиндикаторы образуют с катионами металлов менее прочные комплексы, чем ионы металлов с ЭДТА. Цвет закомплексованного индикатора отличается от цвета индикатора незакомплексованного (свободного). Металлиндикаторов очень много (более 150).

Для выбора индикатора строится кривая зависимости рМ от объема титранта. Необходимо, чтобы металлохромный индикатор образовывал комплекс с металлом при его концентрации в пределах скачка титрования.

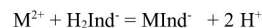
#### Индикатор группы азосоединений

Кислотный хромовый черный специальный (эриохром черный Т, кхчс) - это трехпротонная кислота ( $H_2Ind^+$ ), его  $pK=6,3$ . В интервале  $6,3 < pH < 11,6$  этот индикатор синего цвета.

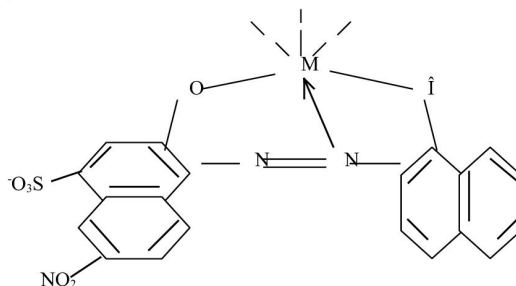


Эта форма индикатора отрицательно заряжена вследствие наличия в молекуле ионизированной сульфогруппы, которая придает красителю способность растворяться в воде. Два атома водорода в сокращенной форме ( $H_2Ind^+$ ) обозначают протоны оксигрупп, отщепляющиеся при подщелачивании раствора.

Образование металлокомплекса индикатора идет по следующей схеме



При  $pH = 9$  металлокомплексы индикатора окрашены в красный (или винно-красный) цвет.



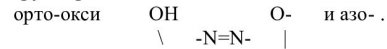
В азокрасителях ароматические ядра связаны друг с другом через азогруппы  $-N=N-$  (хромофорная группа). В орто-положении к хромофорной азогруппе расположены

ауксохромные заместители -оксигруппы -ОН. Все азокрасители являются кислотно-основными индикаторами, изменение цвета которых зависит от рН.

При понижении кислотности (рН) происходит присоединение протонов ( $H^+$ ) (протонирование) к ауксохромным оксигруппам (или к аминогруппам или к атому азота  $R-N=N-R \rightarrow R-N=NH-R$ )

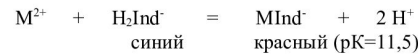
При повышении рН протекает обратный процесс (депротонирование или отщепление протона от оксигрупп  $-OH \rightarrow -O^- + H^+$ ). В этой молекуле оксигруппа является одновременно ауксохромом (усилителем цвета) и обеспечивает связь лиганда с металлом.

Функционально-аналитическая группа, отвечающая за механизм комплексообразования между ионом металла и индикатором, представляет собой две группировки атомов:



Здесь хромофорная группа: азо-группа и сопряженные  $\pi$ -связи бензольных колец; эта группа отвечает за цветность индикатора. Механизм комплексообразования между ионом металла и индикатором:

1. депротонирование у гидроксо-группы ( $OH \rightarrow O^-$ )
2. электростатическое взаимодействие между катионом металла и ( $O^-$ ).
3. донорно-акцепторный механизм между азотами азо-группы молекулы и катионом металла с образованием внутрикомплексного соединения с пятичленным циклом.



Комплексы металла с индикатором характеризуются константой устойчивости и интервалом перехода цвета индикатора при определенной концентрации ионов металла в растворе. При равенстве концентраций комплекса металл-индикатора  $MInd^+$  и ионов индикатора  $H_2Ind^+$

( $[MInd^+] = [H_2Ind^+]$ ) проявляется заметное изменение цвета раствора, когда индикатор из комплекса переходит в свободное состояние. Точку ( $pM=pK$ ) перехода цвета индикатора можно считать точкой конца титрования. Точка конца титрования в комплексонометрии предшествует точке эквивалентности.

Индикатор применяют в виде спиртового раствора (0,05 - 0,5%) или смеси сухого индикатора с NaCl (1: 500).

Титрование проводят в присутствии аммиачного буферного раствора рН 9-10 (смесь 1 М

растворов аммиака и хлорида аммония), буфер связывает выделяющиеся при титровании ионы водорода, смещая равновесие в сторону образования комплекса.

Образовавшийся комплекс металл-индикатор красного цвета титруется раствором ЭДТА до синего цвета, который появляется в результате разрушения менее устойчивого комплекса металл-индикатор и образованием более устойчивого комплекса металл-ЭДТА, свободный индикатор окрашивает раствор в синий цвет. Вблизи точки эквивалентности появляется фиолетовая окраска. Изменение цвета происходит особенно заметно, если константы устойчивости металл-ЭДТА в 10-100 раз больше константы устойчивости металл-индикатор.

Если титровать смесь ионов металлов со значениями констант устойчивости, отличающимися на 4-5 порядков, на кривой титрования появляется соответствующее количество скачков титрования. Первыми титруются ионы металлов, образующие наиболее прочные комплексы с ЭДТА.

#### Способы комплексометрического титрования

1. Прямое титрование проводят при pH 9-10. Определяют катионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др.

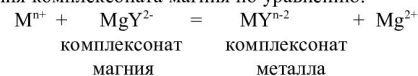
2. Обратное титрование применяют, когда реакция идет медленно или нет подходящего индикатора. Когда ион определяемого металла не может быть удержан в растворе при значении pH, необходимом для образования комплекса.

Титрантом является раствор ЭДТА, который приливают в избытке; затем с помощью буферного раствора устанавливают нужное значение pH и потом оттитровывают избыток ЭДТА другим титрантом (чаще  $ZnSO_4$  или  $MgSO_4$ ). Точка эквивалентности фиксируется соответствующим индикатором.

В том случае, когда комплекс иона определяемого металла с ЭДТА или индикатором образуется не мгновенно, а во времени. Например, ионы  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  медленно образуют комплексы и в точке эквивалентности вообще нет окраски. Лучше использовать обратное титрование.

При определении  $Al^{3+}$  обратным титрованием поступают следующим образом. К кислому раствору соли алюминия добавляют точный небольшой избыток ЭДТА, аммиачный буферный раствор до pH = 7, добавляют индикатор эриохром черный Т, который принимает синюю окраску. Затем титруют раствором  $ZnSO_4$  до перехода синей окраски в красную.

3. Заместительное титрование применяют для определения ионов металлов, для которых трудно подобрать подходящий индикатор или ионы данного металла образуют с ЭДТА менее устойчивый комплекс. Ион определяемого металла вступает в реакцию обмена с магниевым комплексом ЭДТА. При этом катион металла вытесняет катион  $Mg^{2+}$  из менее прочного комплексного соединения комплексоната магния по уравнению:



По окончании реакции вытеснения освободившийся ион  $Mg^{2+}$  можно оттитровать раствором ЭДТА. Эриохром черный Т - наиболее подходящий индикатор при таком титровании.

При определении  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  возможна реакция с комплексонатом марганца  $MnY^{2-}$ , так как образующийся после реакции обмена  $Mn^{2+}$  титруется более четко, чем  $Mg^{2+}$ .

#### Установочные вещества для ЭДТА

ЭДТА готовят примерной концентрации. Затем устанавливают точную концентрацию.

Для стандартизации ЭДТА используют следующие установочные вещества : металлический цинк, точная навеска;  $ZnSO_4$ ;  $MgSO_4$ ;  $CaCO_3$ .

В коническую колбу берут точное количество установочного вещества, добавляют аммиачный буфер, индикатор на кончике шпателя, наблюдают появление красного цвета комплексного соединения иона металла с индикатором и **медленно** титруют ЭДТА до перехода красного цвета в фиолетовый и затем в синий цвет.

#### Применение комплексонометрии

Используя различные металлохромные индикаторы, регулируя pH раствора с помощью различных буферных систем, применяя различные способы титрования можно с ЭДТА определять практически все катионы металлов в периодической системе.

Комплексонометрическим титрованием можно определять анионы, осаждаемые катионами, которые титруются ЭДТА.

Например. *Определение фосфат - иона  $PO_4^{3-}$ .*

$PO_4^{3-}$  осаждают избытком соли магния  $Mg^{2+}$  в аммиачной среде в виде осадка  $MgNH_4PO_4$ . Отделяют осадок от раствора. Остаток  $Mg^{2+}$  в растворе оттитровывают раствором ЭДТА. Используют способ обратного титрования.



### Расчеты в комплексонометрии

#### Первый способ

ЭДТА взаимодействует с катионом металла в молярном отношении как 1 : 1. В этом случае удобно для расчетов работать с молярными растворами. Тогда следует рассматривать молярную массу ЭДТА и молярную массу определяемого вещества.

Например. Для анализа использован 0,05 М раствор ЭДТА. В этом случае при определении количества магния для его вычисления следует брать в расчет молярную массу магния, а именно, 24 г/ моль. При вычислении массы оксида кальция следует брать молярную массу оксида кальция CaO, равную 56 г/ моль. При определении железа, следует брать 56 г/моль.

Например. Формула для расчета массы оксида кальция:

$$m(\text{CaO}) = C(\text{ЭДТА}) \text{ моль/л} \times V(\text{ЭДТА}) \text{ л} \times M(\text{CaO}) \text{ г/моль} \times V(\text{колбы}) \text{ л} / V(\text{CaO пипетки})$$

#### Второй способ

Учитывая, что в молекуле ЭДТА замещаются два атома водорода в карбоксильных группах, можно считать, что фактор эквивалентности будет равен  $\frac{1}{2}$  для ЭДТА и определяемого вещества. Тогда следует записать:

$$M_3(1/2 \text{ ЭДТА}) = \frac{1}{2}M(\text{ЭДТА}) = \frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2 / 2 = 186,15 \text{ г / моль}$$

При определении соли цинка, например ZnSO<sub>4</sub>, молярная масса эквивалента будет равна половине молярной массы сульфата цинка:

$$M_3(\text{ZnSO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{ZnSO}_4) = 161/2 = 80,5 \text{ г/ моль}$$

При определении алюминия в соли алюминия молярная масса эквивалента алюминия Al будет равна половине (1/2) молярной массы алюминия:

$$M_3(1/2\text{Al}) = \frac{1}{2}M(\text{Al}) = 27/2 = 13,5 \text{ г / моль.}$$

При вычислении количества оксида кальция по второму способу используем формулу:

$$m(\text{CaO}) = C(1/2\text{ЭДТА}) \times V(\text{ЭДТА}) \times M(1/2\text{CaO}) \times V(\text{колбы}) / V(\text{CaO пипетки})$$

## 6. Г Р А В И М Е Т Р И Я

**Гравиметрический ( весовой ) метод количественного анализа** основан на измерении массы ( веса ) малорастворимого вещества, образовавшегося в результате химической реакции. Измерение массы осадка проводится путем взвешивания на аналитических весах. Взвешивание - это одна из главных операций этого метода.

**Гравиметрический анализ** - один из давно известных , хорошо изученных методов анализа. Однако, этот метод имеет ряд недостатков - большие затраты труда и времени на выполнение анализа, а также трудности при определении малых количеств веществ.

В настоящее время гравиметрический анализ стараются заменить другими современными методами, но тем не менее его используют.

Наиболее распространенные методы гравиметрического анализа основаны на выделении определяемого компонента в осадок, т.е. в виде малорастворимого соединения, которое можно отделить от раствора фильтрованием.

Этапы в гравиметрическом методе анализа:

1. Взятие точной навески вещества ( минерала, сложного материала...)
2. Перевод ( растворение ) твердой навески в растворимое состояние тем или иным способом.
3. Осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения, которое выделяют из раствора.
4. Фильтрование.
5. Промывание
6. Высушивание ( и | или прокаливание )
7. Охлаждение.

8. Взвешивание на аналитических весах.  
 9. Вычисление количества определяемого компонента по массе взвешенного вещества

Рассмотрим некоторые этапы гравиметрического метода анализа.

#### Взятие точной навески вещества для количественного анализа

Как слишком большие, так и слишком малые навески неудобны. При слишком большой навеске получится много осадка и его будет трудно хорошо промыть. При слишком малой навеске будут ошибки при взвешивании и других операциях. В итоге результаты будут малодостоверны.

Опытным установлено, что при полумикроанализе оптимальное количество гравиметрической формы в случае кристаллических осадков составляет  $\sim 0,5$  г, а в случае аморфных осадков  $\sim 0,1 - 0,3$  г.

Обычно заранее известен состав анализируемого вещества и примерное содержание в нем определяемого компонента. Поэтому вычисляют наиболее выгодную величину навески.

Например. Какую навеску квасцов (двойной соли)  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  следует взять для осаждения алюминия ( $Al^{3+}$ ) в виде аморфного объемистого осадка  $Al(OH)_3$  и определения Al в виде гравиметрической формы  $Al_2O_3$ ?

Так как  $Al^{3+}$  осаждается в виде аморфного объемистого осадка  $Al(OH)_3$ , то исходить следует из 0,1 г гравиметрической формы. Составим пропорцию:

Из 2 моль  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  образуется 1 моль  $Al_2O_3$

Вычислим молярные массы веществ:

$$474 \text{ г/моль} \qquad 102 \text{ г / моль}$$

Согласно пропорции:

$$\begin{array}{rcl} (2 \times 474) \text{ г } KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O & \text{образуют} & 102 \text{ г } Al_2O_3 \\ X \text{ г } KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O & - & 0,1 \text{ г } Al_2O_3, \text{ отсюда} \end{array}$$

$$X = 2 \times 474 \times 0,1 / 102 = 0,923 \text{ г.}$$

Следовательно, необходимо взять навеску этой двойной соли, равную 0,923 г.

Не имеет смысла пытаться взять именно это количество вещества. Но само взвешивание следует провести точно.

#### Техника взятия навески

##### Первый способ

Сначала точно взвешивают пустое часовое стекло (или бюкс) и записывают его массу ( $m_0$ ). Затем помещают на него нужное количество анализируемого вещества и точно взвешивают с веществом, записывают эту массу ( $m_1$ ). Разность двух взвешиваний дает величину навески ( $q$ ):

$$q = m_1 - m_0, \text{ г}$$

После взвешивания вещество осторожно пересыпают в стакан (или другую емкость), где будут растворять навеску. Смывают остатки вещества в стакан, чтобы количественно перенести все взвешенное вещество.

##### Второй способ

На предварительно взвешенное часовое стекло помещается рассчитанная навеска анализируемого вещества, точно взвешивается и записывается масса навески с часовым стеклом

( $m_1$ ). Затем навеску высыпают в стакан, где будет растворение ее, и взвешивают стекло с остатками вещества, записывают эту массу ( $m_2$ ). По разности этих двух взвешиваний находят взятую навеску:

$$q = m_1 - m_2$$

Этот второй способ взятия навески более удобен.

#### Осаждение определяемого компонента из раствора

При осаждении выделяют следующие аналитические формы:

Определяемая форма + Осадитель = Осаждаемая форма  $\rightarrow$  Гравиметрическая форма

(весовая)

Например:

Ba <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
Ag <sup>1+</sup>	HCl	AgCl	AgCl
Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Fe (OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	CaO

**Требования к осадку ( осаждаемой форме )**

Осадок должен быть практически нерастворим ( или мало растворим ), чтобы осаждение было количественным и полным.

Для уменьшения растворимости осадка обычно применяют избыток осадителя, создают определенное значение pH, добавляют органические растворители ( спирт и др. ), в которых данный осадок растворим меньше, чем в воде.

Осадок должен быть чистым и иметь постоянный состав ( точную формулу ), получаться в форме, удобной для отделения его от раствора фильтрованием.

**Условия осаждения**

При осаждении выбирается специфический осадитель, который осаждает определяемый компонент и не осаждает другие. Например, Pb<sup>2+</sup> можно осадить в виде следующих малорастворимых соединений

	PP (K <sub>sp</sub> )
PbCO <sub>3</sub>	1 * 10 <sup>-14</sup>
PbCrO <sub>4</sub>	1 * 10 <sup>-14</sup>
PbSO <sub>4</sub>	1 * 10 <sup>-8</sup>

Для осаждения Pb<sup>2+</sup> в отсутствие мешающих ионов лучше выбрать карбонат (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или хромат (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> качестве осадителя, так как растворимость карбоната и хромата свинца меньше, чем сульфата свинца. Однако, в сплавах вместе с свинцом встречаются медь и висмут, которые дают малорастворимые карбонаты и хроматы. Поэтому в этих условиях наиболее специфическим реагентом - осадителем будет сульфат - ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, осажда PbSO<sub>4</sub>, и оставляя в растворе медь и висмут. Таким образом, специфичность реакции осаждения достигается выбором осадителя в условиях проведения опыта.

При выборе осадителя следует остановиться на летучих веществах, чтобы они легко удалялись при последующих операциях ( промывании осадка , высушивании, прокаливании).

Осадок образуется и выпадает, когда произведение концентраций ( активностей ) его ионов в степени соответствующих коэффициентов будет выше его величины произведения растворимости. Например:



При этом осаждение длится до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе над осадком не будет равно PP этого малорастворимого соединения при данной температуре. Следовательно, ни одно осаждение не бывает полным. Для полноты осаждения нужно взять нелетучего осадителя осадителя в 1,5 раза, а летучего в 2 - 3 раза больше рассчитанного количества по уравнению реакции.

**Процесс осаждения проводят при определенной концентрации ионов водорода в растворе.**

В начале осаждения нужно увеличить растворимость для получения более крупнозернистого осадка. Поэтому во многих случаях анализируемый раствор сначала подкисляют так, чтобы при введении осадителя осадок выпал не сразу. Затем постепенно уменьшают концентрацию ионов водорода, прибавляя к раствору раствор аммиака, ацетат натрия и т.п. Так осаждают гидроксид железа (III) Fe (OH)<sub>3</sub>, магний-аммоний фосфат

$MgNH_4PO_4$ , диметилглиоксимат никеля  $Ni(C_8N_4O_4H_{14})$  и др. Подкисление необходимо для подавления гидролиза.

#### **Определенная температура раствора при осаждении**

**Лучше** проводить осаждение из горячих растворов. При нагревании получают более крупные кристаллы (зерна), которые легко фильтруются. При нагревании скорость реакции увеличивается и взаимодействие идет быстрее.

#### **Виды осадков**

Образование твердой фазы (осадка) сложнее, чем это отражается простым уравнением реакции между компонентами. Образование первичного кристалла возможно только при столкновении довольно большого количества реагирующих ионов в определенном соотношении и при определенном расположении в пространстве. Кроме того, в растворах электролиты окружены гидратной оболочкой и довольно прочно связаны с ней. Большинство осадков не содержит воды или содержит ее значительно меньше, чем было связано с ионами в растворе. Очевидно, при образовании осадков одновременно разрушается гидратная оболочка реагирующих ионов.

Процесс образования осадка протекает в несколько стадий. Вначале образуются центры кристаллизации, первичные кристаллы. Затем эти первичные кристаллы или их небольшие агрегаты соединяются в значительно более крупные частицы и выпадают в осадок. Эта последняя стадия может проходить разными путями, в зависимости от которых получается тот или иной вид осадка.

**Аморфный осадок.** Быстрое прибавление осадителя к концентрированному раствору вызывает образование мелких агрегатов, которые соединяются в более крупные объемистые частицы, слабо связанные между собой. Существенной характеристикой аморфного осадка является большая общая поверхность. В связи с этим на поверхности аморфного осадка происходит адсорбция посторонних веществ. Аморфный осадок образуют многие сульфиды металлов, гидроксиды металлов, кремниевая кислота и др. Аморфные осадки отделяют сразу после осаждения..

**Кристаллический осадок.** Постепенное медленное прибавление осадителя к разбавленному раствору вызывает образование новых центров кристаллизации. Вещество некоторое время остается в пересыщенном растворе. При постепенном добавлении осадителя происходит рост образовавшихся ранее кристаллических центров. В результате образуется кристаллический осадок, состоящий из крупных кристаллов. Кристаллические осадки требуют времени для созревания от 30 мин. до суток в зависимости от природы вещества. Например,  $BaSO_4$  - кристаллический осадок. С кристаллическими осадками работать удобнее, чем с аморфными.

#### **Виды соосаждения**

При образовании твердой фазы в осадок обычно переходят такие компоненты, которые сами по себе не осаждаются в данных условиях. Это явление называется **соосаждением**, которое влияет на точность метода анализа.

Например. Образование осадков типа  $(PbCl)_2S$  вместе с  $PbS$ , т.е. имеет место соосаждение хлоридов при осаждении сульфида свинца.

Соосаждение наблюдается так же при работе с органическими осадителями, хотя, вследствие координационно насыщенного комплексного характера соответствующих соединений, соосаждение в этих случаях невелико.

Выделяют следующие виды соосаждения. **Поверхностная адсорбция (поверхностное поглощение)** - захваченное вещество находится полностью на поверхности сформированного осадка. Удаляется с поверхности промыванием. **Окклюзия (или внутренняя адсорбция)** - захваченное вещество находится внутри кристаллов при выделении основного осадка. При формировании осадка в растворе, где есть посторонние ионы, в начале осаждения в растворе есть избыток осаждаемого иона, а в конце осаждения в растворе имеется избыток осадителя. В процессе осаждения поверхность

осадка непрерывно обновляется, покрывается новыми слоями вещества. При этом каждый слой адсорбирует примесь, часть из которых остается внутри кристалла, внутри частиц осадка. Эти примеси не удаляются при промывании осадка. **Послеосаждение** - примесь в осадке появляется после формирования осадка.

Например. Если в кислый раствор, содержащий ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , пропускать  $\text{H}_2\text{S}$ , сначала образуется осадок  $\text{CuS}$  ( без примеси цинка). Далее идет адсорбция  $\text{H}_2\text{S}$  на поверхности  $\text{CuS}$ , в результате местного повышения концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  здесь начинает осажаться  $\text{ZnS}$  несмотря на достаточно высокую кислотность раствора.  $(\text{IP}(\text{CuS})=6,3 \cdot 10^{-36}$ ,  $\text{IP}(\text{ZnS})=1,6 \cdot 10^{-24}$ ).

На соосаждение влияет **порядок сливания растворов, скорость** осаждения. При осаждении из разбавленных растворов увеличивается объем и общая поверхность осадка, что способствует большему загрязнению осадка. Более чистый осадок получается при осаждении из концентрированных растворов, так как поверхность осадка при этом уменьшается. После образования осадка раствор разбавляют и таким путем ослабляют адсорбцию примесей, т.е. уменьшают степень загрязнения осадка.

Известно, что на поверхности твердой фазы наиболее сильно адсорбируются **общие** (одноименные) ионы, а так же **ионы, образующие с ионами осадка малорастворимые соединения, ионы**, образующие мало диссоциирующие соединения, **ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$** .

С явлением соосаждения в количественном анализе связаны две важные проблемы: получение чистых осадков и выделение малых количеств элементов путем их осаждения с коллектором (собирающее место). Последняя проблема имеет большое значение в радиохимии для выделения из растворов малых количеств радиоактивных элементов.

**Способы очистки осадка от загрязнения:** обычно используют промывание осадка и переосаждение.

#### **Фильтрация осадков**

Из горячих растворов осадок фильтруется быстрее. Если растворимость осадка сильно увеличивается при нагревании, то фильтруют раствор только после полного его охлаждения. Когда растворимость осадка мала и мало изменяется с изменением температуры, лучше фильтровать раствор горячим, так как горячие жидкости фильтруются быстрее холодных.

Например, фильтрация осадков типа  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  проводят после охлаждения, а осадки типа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  фильтруют из горячих растворов.

#### **Промывание осадков**

Промывание осадков проводят для удаления адсорбированных примесей на поверхности осадка и для удаления маточного (исходного) раствора, пропитывающего осадок.

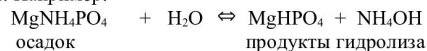
**Состав промывных жидкостей** зависит от свойств осадка и его дальнейшей обработки. Если осадок после промывания будут прокалывать, то его можно промывать летучими электролитами. Если осадок будут высушивать при  $80 - 120^\circ \text{C}$ , промывать его нужно жидкостями, которые при высушивании полностью удаляются.

**Промывание раствором осадителя.** Очень редко растворимость осадка очень мала и с ней можно не считаться. Чаще всего при промывании можно потерять часть осадка как результат растворимости осадка. Поэтому в **промывную жидкость** нужно добавить ион, общий с ионом осадителя. Например. Осадитель - раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве промывной жидкости можно использовать разбавленный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащий одинаковый ион  $\text{NH}_4^+$ , который уменьшает растворимость осадка.

**Промывание раствором электролита.** При промывании осадков чистой водой происходит пептизация осадка, т.е. переход его в коллоидное состояние. Образовавшийся коллоид проходит через фильтр и часть осадка теряется. Чтобы избежать этого явления, осадки промывают разбавленным раствором какого-либо электролита. Тогда удаляемые из

осадка адсорбированные ионы заменяются ионами промывной жидкости, т.е. происходит обменная адсорбция. Пептизация осадка предотвращается. Практически для этой цели пользуются летучими кислотами, если они не растворяют осадок, или аммонийными солями.

**Промывание растворами веществ, подавляющими гидролиз.** Иногда осадки при промывании их чистой водой подвергаются гидролизу, и поэтому может повыситься растворимость осадка или гравиметрическая форма не будет определенной точной химической формулой. Поэтому промывание ведут промывной жидкостью, которая подавляет гидролиз осадка. Например.



Этот осадок промывают разбавленным раствором аммиака, который подавляет гидролиз, сменяя равновесие влево.

**Промывание дистиллированной водой.** Ее используют, когда не опасаются иметь потери от растворимости, не опасаются гидролиза или образования коллоидных растворов.

**Температура промывной жидкости.** Промывную жидкость лучше использовать горячей, так как горячие растворы фильтруются быстрее холодных. С повышением температуры уменьшается адсорбция. Однако, как правило, с увеличением температуры повышается растворимость осадка и возрастают потери осадка от растворимости. Поэтому, осадки, растворимость которых с увеличением температуры повышается, нужно промывать не горячей, а холодной промывной жидкостью.

#### Расчеты потерь осадка от его растворимости в промывной жидкости

Пример 1. Вычислить потерю от растворимости при промывании 0,1 г осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  200 мл дистиллированной воды.

Решение. Вычислим растворимость в моль/л  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в чистой воде. Запишем выражение произведения растворимости для этого осадка :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{ПР} = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Растворимость (P) =  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Следовательно, в 200 мл воды будет  $4,8 \cdot 10^{-5} \times 0,2 = 9,6 \cdot 10^{-6}$  моль, а в граммах это будет

$$9,6 \cdot 10^{-6} \times 128 = 0,0012 \text{ г}$$

Потеря от растворимости в процентах при промывании 0,1 г осадка будет равна  $0,0012 \times 100 / 0,1 = 1,2 \%$

Пример 2. Вычислить потерю от растворимости при промывании 0,1 г осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  200 мл 0,01 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Решение. Обозначим растворимость осадка через "P" моль/л. Тогда  $[\text{Ca}^{2+}] = \text{P}$ , а  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 + \text{P}$ . Так как величина P мала по сравнению с 0,01, ею можно пренебречь и считать  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01$ . Подставим в выражение произведения растворимости принятые обозначения и вычислим растворимость:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{P} \times 0,01 = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

отсюда

$$\text{P} = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Потеря от растворимости будет в граммах  $2,3 \cdot 10^{-7} \times 0,2 \times 128 = 5,8 \cdot 10^{-6}$  г. Потеря от растворимости в процентах:  $5,8 \cdot 10^{-6} \times 100 / 0,1 = 0,0058\%$ .

Вывод. Сравним примеры 1 и 2. При промывании водой ошибка от растворимости осадка почти в 7 раз превышает допустимую погрешность взвешивания, а при промывании раствором соли с одноименным ионом она очень мала.

#### Получение гравиметрической (весовой) формы

После промывания для перевода осадка в гравиметрическую форму применяют три способа: высушивание без нагревания при комнатной температуре, высушивание при слабом нагревании (90 - 105°C) в сушильном шкафу, прокаливание при высокой температуре в муфельной печи.

**Высушивание осадков без нагревания на воздухе или в эксикаторе.** Осадок промывают спиртом, эфиром и просасывают воздух для удаления эфира. При этом способе удаляют воду, смачивающую осадок. Этот метод имеет ограничения из-за огнеопасности спирта и эфира. Например. Этот способ используют при определении Na в виде натрийциркурилата  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

**Высушивание осадков при слабом нагревании в сушильном шкафу.** Этот способ применяет температуру 90 - 100 - 105 - 120°C в зависимости от природы осадка. Такое высушивание используют для осадков, полученных с помощью органических осадителей.

Например. Определения никеля в виде диметилглиоксимата никеля  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_{14})$ , определения магния в виде оксихинолята магния  $\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Этот способ имеет ряд достоинств: масса такого осадка превышает массу продукта после прокаливания; на высушивание до постоянной массы нужно меньше времени, чем прокаливанию до постоянной массы; при высушивании осадка устраняется ошибка, вызванная летучестью некоторых соединений, образующихся при прокаливании.

При использовании высушивания для получения гравиметрической формы фильтрование, как правило, проводят в специальных стеклянных или фарфоровых фильтрах или фильтрах из пористых пластических масс. Для ускорения фильтрования через стеклянный фильтр применяют отсасывание.

**Прокаливание осадков.** Прокаливание осадков проводят при различной температуре в зависимости от образующейся гравиметрической формы.

Если химический состав осадка не изменяется при переходе его в гравиметрическую форму, то прокаливают при невысокой температуре. Достаточно температура 300 - 600 °C в муфельной печи. В этом случае прокаливание нужно для сжигания бумажного фильтра и удаления воды, смачивающей поверхность осадка и проникшей в трещины отдельных кристаллов. Например :  $\text{BaSO}_4$ .

Если превращение осадка в гравиметрическую форму связано с изменением химического состава осадка, то требуется высокая температура: 600 - 1000 °C. Исключение, когда гравиметрическая форма может улетучиться.

Например. Осаждаемая форма Гравиметрическая форма  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$

При прокаливании могут быть побочные процессы: восстановление вещества осадка, улетучивание его.

Перед прокаливанием фильтр в тигле озоляют или обугливают, т.е. происходит сгорание бумажного фильтра на газовой горелке. При этом следует держать тигель открытым и слегка наклонно, чтобы воздух легко проникал внутрь тигля.

#### Требования к гравиметрической форме

Состав гравиметрической формы после высушивания ( или прокаливания ) должен соответствовать определенной формуле и иметь постоянный состав.

Гравиметрическая форма должна быть чистой и не быть гигроскопичной. Гигроскопическую гравиметрическую форму следует взвешивать в тиглях, закрытых крышкой

При прочих равных условиях следует выбирать гравиметрическую форму, имеющую большую молярную массу или ту форму, в которой отношение молярной массы гравиметрической формы к молярной массе определяемого компонента будет наибольшим.

#### Фактор пересчета или аналитический фактор

Проводя гравиметрический анализ, обычно взвешивают количество гравиметрической формы.

Например.

Определяемая форма	Гравиметрическая форма	Фактор пересчета (F)
$\text{Ca}^{2+}$	CaO	$F = M(\text{Ca}) / M(\text{CaO})$



Следовательно, нужно вычислить, какому количеству **определяемого вещества** отвечает найденное количество гравиметрической формы. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} M \text{ (гравиметрической формы)} \\ a \text{ (масса гравиметрической формы)} \end{array} \quad - \quad \begin{array}{l} M \text{ (определяемой формы)} \\ X \text{ (определяемой формы).} \end{array}$$

Отсюда  $X = M \text{ (определяемой формы)} \times a / M \text{ (гравиметрической формы)}$ , г.

В этой формуле **a** - переменная величина, определяемая в результате эксперимента как разность между массой тигля с гравиметрической формой ( $m_1$ ) и массой пустого тигля ( $m_0$ ):

$$\begin{aligned} a &= m_1 - m_0, \text{ г} \\ X &= a F \end{aligned}$$

$M \text{ (определяемой формы)} / M \text{ (гравиметрической формы)} = F$  - это величина постоянная и называется **аналитический множитель или фактор пересчета**.

Молярные массы следует брать с такими коэффициентами, чтобы они были эквиваленты друг другу, чтобы в них содержалось одинаковое количество атомов соответствующего элемента.

Физический смысл **F**: если  $a = 1$ , тогда  $X = F$ . Следовательно, **F** показывает, сколько граммов определяемой формы соответствует 1 грамму гравиметрической формы. Фактор пересчета приводится в справочных таблицах.

#### Точность гравиметрического анализа.

Обычная ошибка взвешивания на аналитических весах равна  $\pm 0,0001$  г. Например. Взвешена масса 0,2175 г, то истинная масса равна 0,2175  $\pm 0,0001$  г, т.е. лежит в пределах от 0,2174 г до 0,2176 г.

Важно знать относительную ошибку в процентах. Для приведенного примера относительная ошибка составляет:

$$\pm \frac{0,0001}{0,2175} \times 100 = \pm 0,05 \%$$

Разница между измеренным и истинным значением результата составляет абсолютную ошибку метода.

Например. При анализе вместо 2,5% SiO<sub>2</sub> найдено 2,4% SiO<sub>2</sub>, абсолютная ошибка анализа составляет 2,4 - 2,5 = - 0,1 %, а относительная ошибка анализа равна 0,1 x 100 / 2,5 = 4,0%

#### Правила обращения со значащими цифрами.

Число, которым выражают результат анализа, должно характеризовать не только численное значение результата, но и воспроизводимость метода. Для этого в результате надо писать столько значащих цифр, чтобы лишь последняя цифра была сомнительной, а предпоследняя - достоверной.

Например. Записаны массы 0,1000 г и 0,10 г. Первая запись означает, что масса взвешена на аналитических весах с точностью до одной десятичной тысячной грамма, а второе число означает, что масса взвешена на технических весах с точностью до одной сотой грамма.

## 7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрическое титрование относится к электроаналитическим методам анализа, основанных на электрических свойствах растворов электролитов, а именно на измерении электропроводности растворов электролитов. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами.



Электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы. Электрический ток переносится только той частью вещества, которая диссоциирована на ионы. Электрический ток, проходящий через раствор электролита, двигает положительно заряженные ионы к катоду (отрицательно заряженному электроду) и отрицательно заряженные ионы к аноду (положительно заряженному электроду). Следовательно, все заряженные частицы вносят свой вклад в электропроводность.

Раствор - трехмерный проводник. Величина сопротивления любого раствора зависит от геометрии ячейки, в которой проводится измерение:  $A$  - площади поперечного сечения (в  $\text{см}^2$ ) двух одинаковых электродов, отстоящих друг от друга на расстоянии  $b$  (см). Отношение  $b/A$  называют постоянной ячейки ( $\Theta$ ). На практике трудность расчета постоянной ячейки ( $b/A$ ) преодолевается измерением стандартного раствора с известной электропроводностью, например, раствора  $\text{KCl}$  (данные в справочниках).

Электропроводностью раствора ( $L$ ) называется величина, обратно пропорциональная его сопротивлению ( $R$ ):  $L = 1 / R$ . Электропроводность зависит от температуры, поэтому при проведении опыта поддерживают постоянную температуру.

Выделяют удельную ( $k$ ) и эквивалентную ( $\lambda$ ) электропроводность. Электропроводность  $1 \text{ см}^3$  раствора при расстоянии между электродами в  $1 \text{ см}$  называется удельной электропроводностью. Удельная электропроводность сильных электролитов зависит от их концентрации. В разбавленных растворах сильных электролитов удельная электропроводность повышается с увеличением концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов существует сложная зависимость между концентрацией электролита и его удельной электропроводностью, так как имеет место взаимное влияние ионов. В растворах слабых электролитов удельная электропроводность пропорциональна концентрации ионов в растворе, так как ионов мало и не учитывается их влияние. **Эквивалентная электропроводность** - это электропроводность такого объема раствора, в котором содержится моль эквивалента вещества при расстоянии между электродами  $1 \text{ см}$ , ее размерность  $\text{ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$ . С уменьшением концентрации (с увеличением разбавления) эквивалентная электропроводность увеличивается и стремится к некоторому предельному значению  $\lambda_{\infty}$ , которое называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении. Повышение эквивалентной электропроводности с уменьшением концентрации для сильных электролитов объясняется уменьшением эффекта торможения, а для слабых электролитов - увеличением степени диссоциации. При бесконечно малой концентрации все молекулы растворенного вещества распались на ионы и дальнейшее разбавление не изменит общего количества ионов. Поэтому при бесконечно малой концентрации эквивалентная электропроводность достигает своего максимального значения.

Эквивалентная и удельная электропроводность связаны следующей зависимостью:

$$\lambda = 1000 k / C = k V,$$

где  $C$  - концентрация электролита, моль эквивалентов на  $1 \text{ л}$  (моль/л), в  $1 \text{ см}^3$  раствора содержится  $C / 1000$  моль эквивалента растворенного вещества;  $V$  - разбавление, объем в  $\text{см}^3$ , содержащий  $1$  моль эквивалентов растворенного вещества и этот объем равен  $1000/C$ .

Электропроводность электролита складывается из электропроводности катионов и анионов и определяется скоростью движения ионов ( $U_+$  и  $U_-$ ) в электрическом поле. Абсолютные скорости движения ионов очень малы, поэтому пользуются величинами в  $F$  раз большими, называемые подвижностями ионов.  $F$  - постоянная Планка.

Для катиона:  $\lambda_+ = U_+ \times F$

Для аниона:  $\lambda_- = U_- \times F$

При бесконечно большом разбавлении степень диссоциации  $\alpha = 1$  и эквивалентная электропроводность стремится к наибольшему значению. В этом случае предельная

эквивалентная электропроводность равна сумме электропроводностей ионов или сумме подвижностей ионов при бесконечном разбавлении:

$$\lambda^0 = \lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0$$

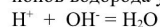
Эквивалентные электропроводности ( подвижности ) некоторых ионов приведены в таблице 6.

Таблица 6  
Предельные эквивалентные электропроводности ионов в водных растворах при бесконечном разбавлении при 25°C

Катионы	$\lambda_{+}^0, \text{ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$	Анионы	$\lambda_{-}^0, \text{ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$
$\text{H}^+ (\text{H}_3\text{O}^+)$	349,8	$\text{OH}^-$	198,0
$\text{K}^+$	73,5	$\text{Cl}^-$	76,3
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9

Кондуктометрическое титрование основано на изменении электропроводности раствора в процессе титрования. Наибольшей подвижностью обладают ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ( табл. 6 ), поэтому электропроводность раствора сильных кислот и оснований больше, чем электропровод-

ность их солей. Например. При титровании раствора сильной кислоты  $\text{HCl}$  раствором щелочи  $\text{NaOH}$  электропроводность раствора сначала уменьшается, так как концентрация ионов водорода уменьшается при реакции с гидроксид ионом с образованием воды:



Суммарное количество ионов сохраняется, так как ионы водорода эквивалентно заменяются ионами щелочного металла  $\text{Na}^+$ . В момент полной нейтрализации электропроводность достигает минимума. При дальнейшем добавлении щелочи после точки эквивалентности имеет место увеличение электропроводности, так как в растворе появляется избыток ионов  $\text{OH}^-$  с большой подвижностью. Электропроводность раствора измеряют после добавления каждой порции титранта. По результатам титрования строят кривую титрования. Ход кривой титрования представлен на рисунке 4. Эквивалентный объем щелочи определяется на пересечении двух прямых участков кривой титрования. В эквивалентной точке находятся только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Этот раствор имеет наименьшую электропроводность и наибольшее сопротивление. Зная точную концентрацию титранта, его объем, пошедший на титрование, и объем кислоты, взятый для титрования, можно вычислить концентрацию титруемой кислоты по формуле:

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) V_2(\text{NaOH}) / V(\text{HCl})$$

#### Применение кондуктометрии

Кондуктометрическое титрование применяется для титрования окрашенных или мутных растворов, когда невозможно использовать индикаторы; смесей сильных и слабых кислот; смесей слабых и сильных оснований; растворов солей.

Кондуктометрическое титрование может быть использовано для различных типов химических реакций: нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

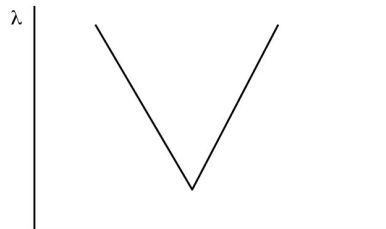




Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования раствора HCl раствором NaOH

## 8. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

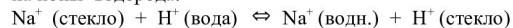
Метод потенциометрического титрования относится к электрохимическим методам анализа. Основан на измерении **потенциала электрода**, погруженного в анализируемый раствор, или, иначе, на **измерении концентрации иона по электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента**. Гальванический элемент состоит из двух электродов, а ЭДС - это разность потенциалов этих электродов. Для потенциометрического анализа используют гальванические элементы, состоящие из индикаторного электрода и электрода сравнения. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации определяемого иона в растворе и должен устанавливаться быстро, а потенциал электрода сравнения не зависит от концентрации этого иона. Поэтому ЭДС гальванического элемента зависит только от концентрации определяемого иона в растворе.

В качестве электродов сравнения могут быть использованы такие электроды, как хлорсеребряный, каломельный, металлоксидные. Хлорсеребряный электрод сравнения имеет известную и всегда постоянную величину потенциала. Этот электрод состоит из серебряной проволоки, которую путем анодной обработки в хлоридном растворе покрывают тонким слоем хлорида серебра. Вместо серебряной проволоки иногда используют платиновую проволоку, электролитически покрытую серебром. Каломельный электрод представляет собой металлическую ртуть, покрытую слоем твердой каломели  $Hg_2Cl_2$  и погруженную в раствор хлорида калия KCl определенной концентрации. Металлоксидные электроды представляют собой металл, покрытый слоем оксида металла. Его потенциал не зависит от pH раствора.

Индикаторным электродом может быть стеклянный электрод, который относится к мембранным электродам. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку, конец которой сделан в виде тонкостенного шарика из стекла специального состава. В внутрь шарика наливают какой-либо буферный раствор и помещают электрод с устойчивым потенциалом. Вследствие способности стекла обменивать ионы  $Na^+$  на ионы водорода из раствора, на внутренней и наружной поверхности стеклянного шарика устанавливается ионное равновесие, которое определяет потенциал обеих поверхностей шарика. Механизм действия стеклянного электрода следующий. При погружении стеклянного электрода в водный раствор молекулы воды проникают в силикатную решетку, образуя внешний и внутренний гидратированные слои:

Раствор	Внешний	Слой	Внутренний	0,1 M HCl
неизвестного	гидратированный	сухого	гидратированный	
состава	слой	стекла	слой	

В процессе гидратации ионы  $Na^+$ , слабо связанные с силикатной решеткой, обмениваются на ионы водорода:



Концентрация ионов водорода во внутреннем слое постоянна, на границе гидратированных слоев возникает потенциал.

$$E = E^0 - 0,06 \text{ pH}$$

Потенциал стеклянного электрода является функцией потенциала наружной поверхности стеклянного электрода. Потенциал стеклянного электрода в области pH от 1 до 10 является

линейной функцией величины pH и не зависит от присутствия окислителей и восстановителей.

**Потенциометрическое титрование** основано на том, что при постепенном добавлении определенного объема титранта изменяется концентрация ионов в растворе, что сопровождается изменением потенциала на индикаторном электроде, погруженном в титруемый раствор. Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема добавленного титранта неравномерно. Сначала это изменение невелико, затем становится более заметным и около точки эквивалентности происходит скачок потенциала. Максимальное изменение соответствует эквивалентному отношению реагирующих веществ. По результатам титрования строятся кривые титрования: pH - объем добавленного титранта;  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  от объема добавленного раствора титранта;  $\Delta V / \Delta \text{pH}$  от объема добавленного титранта. По кривым титрования находят эквивалентный объем титранта. Зная концентрацию титранта, его эквивалентный объем и объем определяемой щелочи, можно вычислить концентрацию щелочи.

### Применение потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование можно использовать для различных типов реакций: нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. Главным является правильный подбор индикаторного электрода. Использование специальных ионоселективных электродов позволяет определять pNa, pK, pNH<sub>4</sub>, pCl, pAg. Можно работать с малыми объемами разбавленных растворов. Проводить титрование окрашенных и мутных растворов, когда нельзя использовать индикаторы. Определять слабые и очень слабые кислоты и основания, смеси кислот или оснований, смеси окислителей или восстановителей в неводных средах.

## 9. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

Фотоколориметрия относится к оптическим методам анализа. Методы анализа, основанные на поглощении света растворами, называют **фотометрией**. **Колориметрия** - область фотометрии, использующая видимый свет. **Фотоколориметрия - метод анализа, основанный на измерении поглощения видимого света растворами**. Применяется "белый свет" непосредственно или пропущенный через широкополосные светофильтры. Видимый свет - это электромагнитное излучение, которое способно воспринимать человеческий глаз. Характеристика излучения в видимой области: длина волны  $\lambda = 380 - 750 \text{ нм}$  ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$ ; волновые числа  $\nu = 2,5 \times 10^4 - 1,5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ; энергия  $E = 10 - 1 \text{ эв}$ ).

В результате поглощения имеют место электронные переходы в молекуле вещества. Поглощение света зависит от электронного строения ионов и молекул вещества. Частицы вещества ( атомы, молекулы) могут поглощать кванты энергии и переходить в возбужденное состояние, в котором находится очень короткое время  $10^{-10} - 10^{-14} \text{ с}$  и затем возвращается в основное состояние. Энергия, необходимая для возбуждения, определяется формулой  $E = h \nu$ , где  $h$  - постоянная Планка,  $\nu$  - частота излучения. Поглощение энергии вызывает переход электрона с внешнего уровня атома на более высокие энергетические уровни. Количество энергии, нужное для такого перехода, сравнительно велико, его может сообщить атому излучение, частота которого выше  $10^{14} \text{ Гц}$ , в частности, видимый или ультрафиолетовый свет. Для того, чтобы вызвать электронные переходы, необходимо воздействовать на них излучением примерно такой же энергии.

Целью фотоколориметрического анализа является определение концентрации вещества в растворах окрашенных соединений. Главными оптическими характеристиками

окрашенных растворов является **цвет и интенсивность цвета (окраски)**. Цвет связан с длиной волны поглощенной части светового потока и не зависит от структуры вещества. Если вещество не имеет цвета, то проводят соответствующую реакцию, в результате которой образуется окрашенное соединение. Окраску можно усилить, **прибавляя реагент**, взаимодействующий с определяемым ионом.

Например. Собственная окраска  $\text{Cu}^{2+}$  недостаточно интенсивна для колориметрирования. Действуя на раствор избытком раствора аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получают комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно синего цвета.

При выборе реакции или реагента для фотометрии обращают особое внимание на такие свойства как специфичность, хорошая воспроизводимость цвета и его устойчивость во времени.

Каждое вещество способно поглощать излучение определенной длины волны. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения, не поглощенного этим раствором. Цвет, который мы видим является дополнительным к цвету поглощенной части света. Например, раствор, поглощающий излучение в синей области спектра  $\sim 475$  нм, окрашен в желтый цвет, который является дополнительным цветом к синему. Видимый свет в зависимости от длины волны имеет цвет, представленный в таблице 7.

Таблица 7

Зависимость цвета вещества от поглощаемой части спектра

Цвет поглощенной части светового потока	Дополнительный цвет раствора вещества	Длина волны, нм поглощаемая часть спектра
Фиолетовый	Желто-зеленый	400 - 450
Синий	Желтый	450 - 480
Зелено-синий	Оранжевый	480 - 490
Сине-зеленый	Красный	490 - 500
Зеленый	Пурпурный	500 - 560
Желто-зеленый	Фиолетовый	560 - 575
Желтый	Синий	575 - 590
Красный	Сине-зеленый	590 - 625
Пурпурный	Зеленый	625 - 750

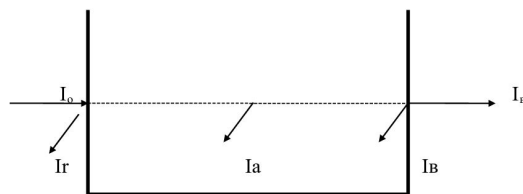


Рис. 5. Схема прохождения светового потока через окрашенный раствор:

$I_0$  - интенсивность падающего светового потока;  $I_r$  - интенсивность отраженного светового потока;  $I_a$  - интенсивность поглощаемого светового потока;  $I_b$  - интенсивность выходящего светового потока.

Световой поток ослабляется после прохождения через окрашенный раствор в результате поглощения света. ( Рис.5 ). Поглощенное количество света тем больше, чем толще слой раствора и чем больше концентрация вещества в растворе. При использовании одной и той же кюветы интенсивность отраженного светового потока  $I_r$  постоянна. Для водных растворов эта величина невелика и ею можно пренебречь. Тогда

$$I_0 = I_a + I_b$$

Световой поток, проходя через раствор, теряет часть своей интенсивности. Эта степень ослабления светового потока зависит от природы вещества, от концентрации (С) и от толщины слоя (l). Относительное количество света, поглощенного окрашенным раствором, не зависит от интенсивности падающего светового потока. Поглощенное световое излучение оценивают относительной величиной - **поглощением А - оптической плотностью, иногда погашением или экстинкцией**, которое представляет собой логарифм отношения интенсивностей световых потоков, входящего  $I_0$  в кювету с раствором вещества и выходящего  $I_a$  из нее:

$$A = \lg ( I_0 / I_a )$$

Употребляют и другую величину - **пропускание Т или фактор пропускания:**

$$T = I_a / I_0$$

Поглощение характеризует в относительных величинах количество поглощенного света, связанное с количеством молекул вещества в растворе.

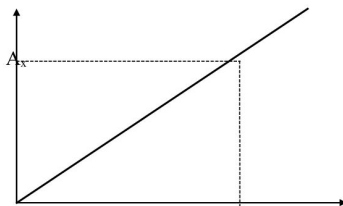
**Закон светопоглощения, называемый законом Бугера -Ламберта - Бера, показывает, что интенсивность прошедшего ( выходящего ) светового потока через растворы пропорциональна концентрации вещества ( С ) и толщине поглощающего слоя ( l ) :**

$$I_a = I_0 10^{-KCl}; \lg I_0 / I_a = KCl; A = KCl$$

Коэффициент поглощения **К** представляет собой поглощение раствора при его концентрации и толщине, равных единице, и является характерным для вещества. Если концентрация раствора выражена в моль/дм<sup>3</sup>, то **К** - показатель поглощения раствора, содержащего 1 моль/дм<sup>3</sup> вещества, при толщине слоя, равной 1 см. В этом случае показатель поглощения называют **молярным поглощением и обозначают ε**. При обозначении концентрации раствора в процентах поглощение раствора называют **удельным поглощением или удельным показателем поглощения ( E<sub>1%</sub> )**. Расчет молярного удельного показателя поглощения, который является основной характеристикой поглощающей системы, проводят по формуле:

$$\epsilon = A / C_M l$$

Для оценки степени поглощения исследуемого раствора проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего через этот раствор, с интенсивностью потока излучения, проходящего через раствор сравнения, поглощение которого принимают за нуль. Для определения концентрации вещества в исследуемом растворе используют **метод калибровочного графика зависимости оптической плотности (А) от концентрации (С). Готовят серию стандартных растворов** с известной концентрацией вещества. Измеряют оптическую плотность этих растворов. Строят калибровочный график ( рис. 6 ). По оси (Х) откладывают концентрацию (С) вещества стандартных растворов, по оси (У) - значение оптической плотности (А) этих же растворов.



C  
C<sub>x</sub>

Рис. 6. Калибровочный график зависимости оптической плотности A от концентрации C

Калибровочная кривая представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

При подчинении раствора закону светопоглощения Бугера - Ламберта - Бера наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе при постоянном значении толщины слоя. Это строго соблюдается для монохроматических излучений (свет определенной длины волны). Отклонения от закона поглощения возможны при возникновении побочных химических процессов, влиянии посторонних частиц, изменении ионной силы раствора, полимеризации или деполимеризации и др.

#### Применение фотоколориметрии

Фотометрические методы используются для определения примесей в сплавах или минералах; для изучения кинетики реакций; для непрерывного контроля технологического процесса; для определения малых количеств веществ. Величина средней квадратичной ошибки фотометрических методов составляет 2 - 5% (отн). Этим методом можно определить до  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>. Оптическая плотность в интервале 0,2 - 1,3 отличается наименьшей ошибкой.

### 10. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Органические реагенты применяются в аналитической химии для качественного обнаружения и количественного определения ионов, маскирования, отделения (разделения) ионов, как индикаторы различных типов реакций.**

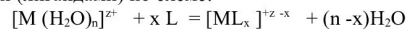
Используя органические реагенты, можно выполнять реакцию различными методами и способами. Можно проводить реакцию в пробирке, на предметном стекле, на фильтровальной бумаге. Можно использовать капельный метод анализа, хроматографию, экстракцию, фотометрию, гравиметрию, титриметрию и др.

**Преимущества органических реагентов перед неорганическими:** образуются более чистые осадки, молекулярная масса продукта реакции с органическим реагентом выше, чем с неорганическим реагентом, образование малорастворимых осадков, высокая интенсивность окраски продукта реакции, многие комплексные соединения с органическими реагентами в воде не растворяются, что важно для использования в экстракции, изменяя pH, концентрацию, температуру и др. условия, можно повысить селективность определения. Высокая чувствительность и избирательность органических реагентов в реакциях с ионами металлов способствовала их широкому применению в аналитической химии, но применение каждого органического реагента требует соблюдения определенных значений pH и соответствующего растворителя.

#### Механизм реакции с органическим реагентом

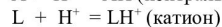
Ионы металлов в водных растворах сами являются аквакомплексами, в которых нейтральные молекулы воды выполняют роль лиганда. Например:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (гексаакваалюминат (III) катион),  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (гексааквахромат

(III) катион). Взаимодействие такого комплексного иона металла (акцептора) и органической молекулы происходит путем **замещения** молекул воды или молекул растворителя, находящихся внутри сферы комплексного иона другими атомами, ионами, молекулами (лигандами) по схеме:

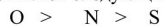


В результате замещения образуется новый тип комплексного соединения.

Лиганд (донор) должен иметь хотя бы одну пару электронов, которую он может дать катиону металла (акцептору) на его вакантную орбиталь. Лиганды - органические реагенты - это обычно нейтральные молекулы с основными свойствами или в виде анионов. При достаточно низких значениях pH такой лиганд в значительной степени протонируется (присоединяет протон) с соответствующим уменьшением комплексообразующих способностей. Для таких лигандов процесс протонирования происходит по следующим уравнениям :



Лиганд, имеющий несколько донорных атомов, через которые он может присоединяться к катиону металла, называется полифункциональным. При образовании комплексов с полифункциональными лигандами из гидратной оболочки катиона или из внутрисферного пространства комплексного акваиона вытесняется ровно столько молекул воды, сколько донорных атомов лиганда займут их места. В качестве донорных атомов в органических лигандах - реагентах встречаются следующие :



Электроотрицательность 3,5      3,0      2,5

Эти донорные атомы расположены в порядке уменьшения их электроотрицательности или уменьшения жесткости. Донорные атомы могут входить в функциональные аналитические группы с разным окружением, поэтому возможна значительная дифференциация устойчивости комплексов.

**Аналитико-функциональные группы (АФГ) или функционально-аналитические группы - это такие группы атомов, которые могут обеспечить механизм реакции.**

Например: карбоксильная группа - COOH.

**Аналитико-активные группы (ААГ) - это такое сочетание атомов, которые, не изменяя механизма реакции, вызывают аналитический эффект (изменение окраски, растворение или образование комплексного соединения...).**

Аналитико-функциональные группы, содержащие кислород, такие как гидроксидная группа -OH, карбонильная группа =C=O, карбоксильная группа - COOH, оксидионная группа, входят в реагенты, которые предпочтительны для катионов с электронной конфигурацией благородных газов: II A, III A группы. Например, катион  $Al^{3+}$ .

Азотсодержащие реагенты (амино-группы -NH<sub>2</sub>, =NH, =N- ; третичный или циклический азот -N=; азо-группа - N=N- ; гидразо-группа =N-N=; оксимная группа =C=NOH) образуют устойчивые комплексные соединения с катионами переходных металлов с частично заполненными d- и f- орбиталями ( Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и др. ).

Реагенты, содержащие серу ( меркапто-группа -SH; тио-группа =C=S; и др.) или сочетание этих группировок аминами, взаимодействуют легко с катионами с заполненными d-орбиталями ( Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> ) и с катионами, имеющими инертную пару S<sup>2</sup> электронов ( Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ).

#### Дентатность лигандов

Лиганд может содержать один или несколько атомов с донорными свойствами (донорных атомов). При взаимодействии с центральным атомом (комплексообразователем или акцептором) лиганд образует соединение, которое содержит один или несколько циклов (обычно, пятичленных или шестичленных). Соединение такого типа называют



хелатом, а лиганд - хелатообразующим реагентом или хелатным лигандом. Однако, не всякий лиганд, содержащий несколько донорных атомов, является хелатообразующим реагентом. Для этого необходимо такое расположение донорных атомов, чтобы они могли координироваться одним и тем же центральным атомом. Например, гидразин  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$  имеет два донорных атома азота, но координируется с ионом металла только одним атомом азота и является монодентатным лигандом. И объясняется это тем, что в молекуле гидразина расстояние между двумя атомами азота очень мало для того, чтобы была возможна координация обоих атомов без искажения связи между ними. Этилендиамин  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  тоже имеет два донорных атома азота и одновременно координируется обоими атомами азота, т.к. расстояние между двумя атомами азота достаточно велико. Этилендиамин - это бидентатный лиганд. Хотя хелатный лиганд может иметь несколько донорных атомов, но при образовании координационных соединений из-за несоответствия между координационными и структурными требованиями металла и лиганда могут координироваться не все донорные атомы или даже только один. Например, в полифеноле из трех групп  $\text{OH}$ , координируются только две, которые расположены в орто-положении, и в этом случае он является бидентатным лигандом. Дентатность лиганда и число донорных атомов определяют число возможных хелатных циклов. **Если не все донорные атомы полидентатного хелатного лиганда связаны с центральным атомом, то говорят об "открытой хелатной структуре". Если все донорные атомы полидентатного хелатного лиганда связаны с центральным атомом, то используют термин "закрытая структура".**

**Хелаты ( хелатные соединения, клешневидные соединения ) - это циклические комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом входит в один или одновременно в несколько циклов.** Более устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Наиболее устойчивы структуры хелатов, если металл одновременно входит в три цикла, менее устойчива структура, где металл входит в два цикла. Вследствии стерических факторов объемные лиганды образуют менее устойчивые металлокомплексы, чем меньшие по объему лиганды. Хелаты, как правило, устойчивы в растворах. При образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием "внутренней соли". Например, при образовании соединения  $\text{Cu}^{2+}$  с глицином или аминокислотой (  $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 2,34$ ,  $\text{pK}_a(\text{NH}_2) = 9,6$  ) заряд  $\text{Cu}^{2+}$  нейтрализуется двумя ацетатными группами, у которых предварительно имело место депротонизация, а незаряженные амино - группы  $\text{NH}_2$ , связываются координационно, т.е. неподеленная пара электронов азота дается на орбиталь катиона меди по донорно-акцепторному механизму. Координационное число в этом случае равно удвоенному заряду ( $2 \times 2 = 4$ ) катиона металла.

На устойчивость комплексов металлов определяющее влияние оказывают: пространственная структура функциональной группы и комплекса; природа донорных атомов, их электроотрицательность, их радиусы (атомные и ионные); кислотно-основные свойства хелатообразующих реагентов; степень диссоциации комплексов; дипольный момент; поляризуемость. Поляризуемость и дипольный момент лиганда играют наименьшую роль. Определенное значение для образования хелатов в водных растворах имеют процессы протонирования и депротонирования реагентов.

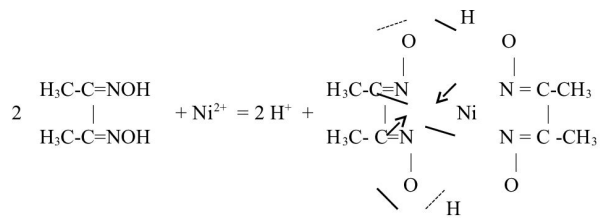
Например. *Взаимодействие раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$  с 8-оксихинолином* проводится при  $\text{pH} = 9$ . В слабощелочной среде оксин вступает в реакцию в депротонированном виде, ион водорода уходит от гидроксо - группы, освобождая место для электростатического взаимодействия с положительным зарядом катиона магния. Так как, катион магния имеет два положительных заряда, то требуется две молекулы оксина для полной нейтрализации этих двух зарядов.

Гетероциклический азот каждой молекулы оксина присоединяется к катиону магния по донорно ( пара электронов азота) - акцепторному ( пустая орбиталь катиона магния) механизму. У катиона магния  $\text{Mg}^{2+}$  координационное число равно шести, следовательно,

оставшиеся два места занимают две нейтральные молекулы воды. Образованы два пятичленных цикла, связанные между собой одним центральным атомом,  $Mg^{2+}$ . Продукт реакции - нейтральный хелат. Называется  $[Mg(OX)_2(H_2O)_2]$  - бис-(8-оксихинолинато)диаквамагний.

**Определение  $Ni^{2+}$  с диметилглиоксимом или реактивом Чугаева.**

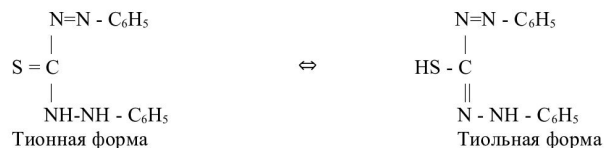
Для определения катиона  $Ni^{2+}$  (или  $Pd^{2+}$ ) применяется реактив Чугаева или диметилглиоксим. Образуется плоский хелат состава  $M : L = 1 : 2$  с координационным числом центрального атома, равного четырем. В хелате образуются два пятичленных цикла, связанных одним атомом комплексообразователя. Реакция проводится при  $pH \sim 9$ , регулируемое разбавленным раствором аммиака. Пятичленные хелатные циклы связаны между собой еще через оксимные атомы кислорода очень короткими мостиковыми водородными связями ( $2,4 \text{ \AA}$ ). Образование этих водородных связей и объясняет относительно высокую устойчивость диоксимного хелата с плоской квадратной координацией хелатных групп, так как благодаря мостиковым водородным связям образуются дополнительные шестичленные циклы. Этот хелат разлагается в сильных кислотах и щелочах, но не растворяется в растворах аммиака. Диметилглиоксимат никеля(II) - это малорастворимая внутрикомплексная соль (хелат) ярко-красного цвета.



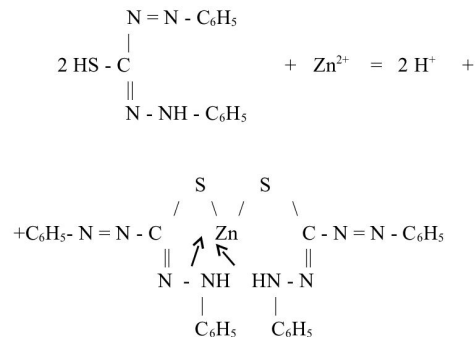
Диметилглиоксим

Диметилглиоксимат никеля (II)

**Определение  $Zn^{2+}$  с дитизином.** Дитизон (дифенилтиокарбазон) растворяется в хлороформе и тетрахлориде углерода и раствор имеет интенсивно зеленый цвет. Дитизон существует в виде двух таутомерных форм: тионной и тиольной.



В реакцию с катионом  $Zn^{2+}$  дитизон вступает в тиольной форме при  $pH$  4-10 и образует хелат (внутрикомплексное соединение, закрытую структуру) дитизоната цинка. Хелат хорошо экстрагируется тетрахлоридом углерода  $\text{CCl}_4$  и хлороформом  $\text{CHCl}_3$ . Органический растворитель экстрагирует хелат из водной фазы в органическую фазу, наблюдается красный или оранжевый цвет органической фазы. Уравнение реакции между  $Zn^{2+}$  и дитизином:



Водород меркапто-группы ( HS) в тиольной форме дитизона уходит, процесс депротонирования, на сере остается отрицательный заряд, который нейтрализуется положительным зарядом катиона цинка. Для нейтрализации двух положительных зарядов цинка нужны две молекулы дитизона, каждая из которых нейтрализует только один положительный заряд. Катион цинка имеет в этом типе соединения координационное число 4. Два координационных места занимают две серы от двух молекул дитизона, два других координационных места занимают азоты гидразо-фрагмента молекулы дитизона по схеме донорно-акцепторного механизма, когда азот гидразо-групп дает электронную пару на орбиталь катиона цинка. В дитизонате цинка образованы два пятичленных цикла с одним общим центральным атомом цинка.

#### **Определение $\text{Al}^{3+}$ с ализарином (1,2-диоксиантрахиноном)**

Реакцию на катион  $\text{Al}^{3+}$  с ализарином проводят в аммиачной среде. Сначала имеет место депротонирование одной гидроксо-группы, которая располагается рядом с карбонильным кислородом. Затем идет нейтрализация получившегося при этом отрицательного заряда на депротонированном кислороде гидроксо-группы одним из трех положительных зарядов катиона алюминия. Депротонированный водород с гидроксо-группой гидроксида алюминия образует воду. Кислород карбонильной группы ализарина дает электронную пару по донорно-акцепторному механизму катиону алюминия.  $\text{Al}^{3+}$  с ализарином образует шестичленный цикл. В этом соединении  $\text{Al}^{3+}$  имеет координационное число 4. Два координационных места занимают два атома кислорода ализарина и две гидроксидные группы, оставшиеся у  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Образуется "открытая структура" хелатного типа. Продукт реакции - малорастворимое соединение красного цвета, которое называется "алюминиевым лаком". Возможно, что некоторые атомы алюминия будут связаны одновременно с двумя молекулами ализарина, образуя полиядерный алюминиевогидроксидный комплекс.

#### **Открытие $\text{NO}_3^-$ с дифениламиноном на**

Дифениламин имеет формулу  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Дифениламин готовят на концентрированной серной кислоте, поэтому реакция идет в присутствии концентрированной серной кислоты и требует осторожности в ее выполнении. Дифениламин с нитрат - ионом  $\text{NO}_3^-$  дает **ярко-синее** окрашивание, которое принадлежит образовавшемуся продукту реакции - хиноидному соединению. Реакция с дифениламиноном мало специфична, так как синее окрашивание с ним дают некоторые другие окислители ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) и восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , др.).

#### **Маскирование мешающих ионов**

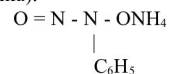
**Органические реагенты используются для маскирования мешающих ионов.** При этом они образуют устойчивые хелатные комплексы с мешающим ионом. Например, для маскирования  $\text{Fe}^{3+}$ , который мешает открытию многих ионов, используют из органических реагентов винную кислоту или лимонную кислоту. Очень хороший маскирующий реагент ЭДТА, который маскирует почти все элементы, кроме Be, образуя прочные комплексы в растворе. Лимонная кислота ( 2-окси-пропантрикарбоновая кислота )  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  или  $\text{НОС}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$  взаимодействует с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образуя нейтральный комплекс, достаточно устойчивый в растворе, железа(III)цитрата тригидрат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Это красно-коричневое твердое аморфное вещество, растворимое в воде, не растворяется в этаноле.

#### Отделение мешающих ионов

Специфических органических реагентов, используемых для процессов отделения и разделения, очень немного. Как правило, эти реагенты участвуют в таких процессах отделения как: осаждение, хроматография, экстракция.

#### Отделение мешающих ионов осаждением действием группового реагента

Среди органических групповых реагентов можно выделить **купферон** (аммонийная соль N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина):



Купферон легко растворим в воде, так как в его молекуле содержится нитрозо - группа

( $\text{O}=\text{N}-$ ) и анионный атом кислорода. В купфероне группа  $\text{NH}_4^+$  может замещаться на ион металла, который координируется с группой  $-\text{NO}$  через кислород.

Этим групповым реагентом осаждаются из кислого раствора очень многие ионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), а большинство двухзарядных катионов металлов остаются в растворе.

**8-оксихинолин (оксин)** в ацетатном буферном растворе позволяет отделить (осадить) большинство металлов от щелочных и щелочноземельных металлов. Из аммиачно-щелочных растворов осаждаются щелочноземельные металлы, а в растворе останутся платиновые металлы, Co, Ni, Ag, Au, Mo, W, V.

#### Экстракционное отделение мешающих ионов

Более эффективное отделение ( разделение ) достигается при использовании экстракции хелатов определяемых элементов, плохо растворимых в воде, но хорошо растворимых в органических растворителях. В качестве органических растворителей для экстракции хелатов используют (инертные) растворители: хлороформ  $\text{CHCl}_3$  (трихлорметан), тетрахлоруглерод  $\text{CCl}_4$  (тетрахлорметан); полярные растворители: метилизобутилкетон  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , ацетилацетон (  $\beta$  -дикетон ; 2,4-пентандион)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ . Ацетилацетон выделяется среди других органических реагентов тем, что он используется как в виде раствора в различных органических растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), так и самостоятельно. Для ацетилацетона известно более 50 хелатов с катионами. Ацетилацетонаты большинства металлов лучше растворяются в органических растворителях, чем другие хелаты.

**Метод экстракции** основан на том, что вещество неодинаково распределяется между двумя жидкими фазами, не смешивающимися между собой. Обычно вода и органический растворитель.

**Механизм экстракции:** образование комплексного соединения в водной фазе, которое затем переходит в органическую фазу. Катион (А) образует с реагентом (В) комплекс (АВ), который распределяется между водной фазой и органической, но в органической фазе он растворяется лучше, следовательно, концентрация его в органической фазе будет больше. В экстракционной системе из большого объема (V мл) водного раствора извлекается вещество в гораздо меньший объем

( $V_0$ ) органического растворителя. Концентрация в этом случае повышается в ( $V/V_0$ ) раз. Экстрагирование позволяет выделить микрокомпонент из раствора при отношении концентраций 1 : 10<sup>8</sup>.

Коэффициент распределения  $D = C_o / C_v$  - это отношение аналитической концентрации вещества в органической фазе к аналитической концентрации вещества в водной фазе, независимо от формы существования вещества. Если  $D$  больше 100, то можно провести одну экстракцию. Скорость экстракции зависит от концентрации вещества, от температуры, времени экстракции ( контакт фаз складывается из способа перемешивания, величины поверхности раздела и объема фаз ).

#### Растворимость хелатов

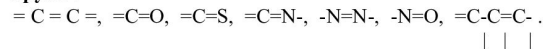
Растворимость хелата в воде зависит от наличия в молекуле свободных гидрофильных групп. Гидрофильными являются все полярные группы, такие как -OH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup> группы со свободной парой электронов, которые могут ориентировать протоны и молекулы воды. Хелатообразующими группами в реагентах являются гидрофильные группы. При образовании хелатов эти группы благодаря образованию связей с металлами насыщаются. Если после этого у реагента не остается больше заряженных и гидрофильных групп, то можно ожидать, что образующийся при этом хелат будет хуже растворим в воде по сравнению с хелатным лигандом. Хелаты с периферийными гидрофильными группами сольватируются полярными органическими растворителями (спиртами, кетонами, эфирами) и хорошо в них растворяются. Гидрофильные группы ( - O - H .....O - ) обуславливают довольно высокую растворимость хелатов в неполярных растворителях.

**Гидрофобные группы** (не любят воду, слабо с ней взаимодействуют) - это все алициклические ( алифатические ) и ароматические группы.

Хелатные соединения, в которых не все координационные места металла заняты активными группами хелатообразующего реагента, для заполнения координационной сферы образуют связи с полярными молекулами растворителя. Типичным примером может служить оксидинолинаты двухзарядных металлов, которые осаждаются из водных растворов в виде дигидратов  $[M(OX)_2(H_2O)_2]$  с координационно связанной водой. Очевидно, из-за экранирующего влияния объемистых гидрофобных (ароматических групп) заместителей, наличие гидратной воды в молекуле хелата недостаточно, чтобы хелат стал растворим в воде. Это хелат с аквалигандом. И из-за наличия полярных групп плохо растворим и в неполярных растворителях.

#### Окраска хелатов

Окраска хелатов зависит от наличия групп - носителей цвета - хромофорных групп :



К хромофорным группам относятся также группы атомов с тройной связью, однако она не имеет значения в химии хелатов.

Группы - усилители цвета - ауксохромные группы ( -CH<sub>3</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -O<sup>-</sup>, -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Во всех интенсивно окрашенных хелатах и в большинстве хелатообразующих реагентах имеется сопряженная  $\pi$  - система, в которой  $\pi$  - электроны делокализованы и не принадлежат более какой-либо одной связи.

### О г л а в л е н и е

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
. . . . .	4
<b>Классификации в аналитической химии . . . . .</b>	<b>5</b>
. . . . .	6
<b>Типы реакций, применяемых в аналитической химии . . . . .</b>	<b>6</b>
. . . . .	
<b>Часть 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b>	
<hr/>	
<b>1. Термины и понятия в качественном анализе . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>2. . . . .</b>	<b>7</b>
<b>3. Условия проведения реакций . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>4. . . . .</b>	<b>11</b>
<b>Способы выполнения реакций . . . . .</b>	<b>11</b>
. . . . .	<b>11</b>
<b>5. Методы определения качественного состава раствора . . . . .</b>	<b>11</b>
. . . . .	<b>12</b>
<i>Дробный метод анализа . . . . .</i>	<i>12</i>
<b>6. . . . .</b>	<b>13</b>
<b>7. Систематический метод анализа . . . . .</b>	<b>15</b>
. . . . .	<b>16</b>
<b>8. Аналитические классификации ионов . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>9. . . . .</b>	<b>20</b>
<b>10. Кисотно-основная классификация катионов . . . . .</b>	<b>22</b>
. . . . .	<b>26</b>
<i>Классификация анионов . . . . .</i>	<i>28</i>
. . . . .	<b>28</b>
<b>Методы и техника разделения . . . . .</b>	<b>29</b>
. . . . .	
<b>Реакции с участием осадков . . . . .</b>	
. . . . .	
<i>Бескислотное растворение . . . . .</i>	
. . . . .	
<b>Комплексообразование в качественном анализе . . . . .</b>	

Реакции окисления - восстановления в качественном анализе.	
<b>Качественный анализ минерала</b>	
Анализ силикатной породы	
Анализ боксита методом сплавления	
Анализ халькопирита	
Анализ железной руды	
<b>Часть II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b>	30
<b>1. Методы количественного анализа</b>	30
<b>2. Титриметрия</b>	31
Классификация методов титриметрического анализа	31
<b>3. Способы титрования</b>	34
Составные части титриметрических методов	35
Расчеты в титриметрии	36
<b>4. Метод нейтрализации</b>	39
Буферные растворы	41
Кривые кислотно - основного титрования	44
Титрование сильной кислоты сильным основанием	46
Титрование слабой кислоты сильным основанием	49
<b>Окислительно - восстановительное титрование</b>	54
Перманганатометрия	61
Иодиметрическое титрование	63
<b>Комплексонометрия</b>	64
<b>Гравиметрия</b>	67
<b>Кондуктометрическое титрование</b>	
<b>Потенциометрическое титрование</b>	
<b>Фотоколориметрия</b>	

Органические реагенты в аналитической химии

**Римма Константиновна Гридасова**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

Технический редактор *Ю.В. Чванова*  
Дизайн обложки *А.А. Арианова*  
Издание подготовлено в авторской редакции

Тематический план 2002 г., № 2