

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНО-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
ИНСТИТУТ**

**ХОМИДОВ ИНОМИДИН ИЛМИДИНОВИЧ  
ХОЛБОЕВ ЮСУФЖОН ХАКИМОВИЧ  
АБДУРАХМАНОВ УЛУГБЕК КУРГАНБАЕВИЧ**

**“АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”**

**Учебник**

**Фармация – 5510500**

Андижан – 2020 г.

**Авторы:**

- И.И.Хомидов                    доцент кафедры медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук;
- Ю.Х.Холбоев                    заведующий кафедрой медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук, доцент;
- У.К.Абдурахманов            старший преподаватель кафедры медицинской химии Андижанского государственного медицинского института, кандидат химических наук;

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

## ОГЛАВЛЕНИЯ

<b>I. ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....</b>	<b>15</b>
<b>II. МЕТОДЫ, РЕАКЦИИ И РЕАГЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</b>	<b>16</b>
Классификация методов химического анализа.....	16
Классификация методов химического анализа по способу проведения.....	19
Аналитические признаки веществ и аналитические реакции.....	19
Типы аналитических реакций и реагентов по их назначению.....	20
Чувствительность аналитических реакций.....	20
Направления аналитических реакций.....	23
Классификация реагентов в химическом анализе.....	23
<b>III. ТЕОРИЯ О РАСТВОРАХ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</b>	<b>25</b>
Понятие о растворах.....	25
Классификация растворителей.....	26
Закона действующих масс в аналитической химии.....	27
Теория сильных электролитов.....	29
Ионное произведение воды и рН водных растворов.....	30
Применение закона действующих масс в аналитической химии.....	32
Факторы, влияющие на полноту осаждения и на растворимость осадка.....	36
<b>IV. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.....</b>	<b>40</b>
Теории кислот и оснований.....	40
Равновесие в кислотно-основных реакциях.....	42
Расчет рН и рОН сильных и слабых кислот и оснований.....	44
Гидролитическое равновесие, степень и константа гидролиза.....	45
Факторы, влияющие на степень гидролиза.....	46
Буферные системы.....	47
Амфотерность и ее применение в анализе. Расчет рН амфолитов.....	49

<b>V. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ..</b>	<b>50</b>
Применение закона действующих масс к окислительно-восстановительным равновесиям.....	50
Предсказание направления протекания реакции окисления-восстановления.....	53
Константы равновесия реакции окисления-восстановления.....	56
Применение констант равновесия.....	57
Факторы, влияющие на направление реакции окисления-восстановления.....	58
Применение реакции окисления-восстановления в химанализе.....	59
<b>VI. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</b>	<b>62</b>
Понятие о комплексных (координационных) соединениях.....	62
Константы устойчивости и нестойкости комплексов.....	68
Влияние различных факторов на комплексообразования.....	71
Хелаты и внутрикомплексные соединения.....	73
Применение комплексных соединений в химическом анализе.....	77
<b>VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.....</b>	<b>80</b>
Преимущество органических реагентов и область их применения..	80
Индикаторные свойства органических реагентов.....	82
Основные понятия разделения и концентрирования веществ.....	83
Осаждение и соосаждение.....	84
<b>VIII. ЭКСТРАКЦИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</b>	<b>85</b>
Экстракционное равновесие и факторы, влияющие на него.....	85
Основные понятия жидкостной экстракции.....	86
Закон распределения Нернста-Шилова.....	87
Факторы, влияющие на экстракцию.....	89
<b>IX. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В</b>	

<b>КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.....</b>	<b>90</b>
Понятие о хроматографии.....	90
Классификация хроматографии.....	91
Хроматография в тонких слоях.....	95
<b>X. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....</b>	<b>99</b>
Цель и задачи количественного анализа.....	99
Основные принципы количественных определений.....	100
Условия и требования к реакциям количественного анализа.....	101
Гравиметрический анализ.....	103
Преимущества и недостатки метода гравиметрии.....	109
<b>XI. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА.....</b>	<b>110</b>
Осадки. Свойства и виды осадков.....	110
Условия получения кристаллических и аморфных осадков.....	112
Соосаждение. Виды соосаждений.....	113
Роль коллоидных растворов в химическом анализе.....	114
Коагуляция и пептизация.....	115
<b>XII. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>116</b>
Ошибки, правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа.....	116
Причины возникновения ошибок количественных определений и их устранение.....	117
Статистическое отклонение результатов анализа от средней величины и их математическая обработка.....	119
<b>XIII. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....</b>	<b>121</b>
Сущность классификация титриметрического анализа.....	121
Требования к реакциям, применяемым в титриметрии.....	124
Приготовление рабочих растворов титрантов и их стандартизация...	125
Требования, предъявляемые к стандартным веществам.....	126
Кислотно-основное титрование.....	127

Индикаторы кислотно-основного титрования.....	128
Кривые кислотно-основного титрования.....	131
Ошибки кислотно-основного титрования.....	138
Применение кислотно-основного титрования.....	146
<b>XIV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ</b>	
<b>ТИТРОВАНИЕ.....</b>	<b>154</b>
Требования к реакциям окислительно-восстановительного титрования	157
Виды окислительно-восстановительного титрования.....	159
Индикаторы окислительно-восстановительного титрования.....	160
Кривые окислительно-восстановительного титрования.....	163
Индукцированные и каталитические реакции.....	166
Перманганометрическое титрование.....	167
Определение окисляемости воды.....	172
<b>XV. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ И ХЛОРЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ</b>	
<b>ТИТРОВАНИЕ. СУЩНОСТЬ АКВАМЕТРИЯ.....</b>	<b>173</b>
Йодометрическое титрование.....	173
Хлорйодометрическое титрование.....	176
Акваметрия.....	177
<b>XVI. БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ, БРОМОМЕТРИЧЕСКОЕ И</b>	
<b>ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....</b>	<b>178</b>
Броматометрического титрования.....	178
Бромометрическое титрование.....	179
Дихроматометрическое титрование.....	181
<b>XVII. НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ</b>	
<b>ТИТРОВАНИЕ.....</b>	<b>182</b>
Нитритометрическое титрование.....	182
Индикаторы, применяемые в нитритометрии.....	183
Цериметрическое титрование.....	185
<b>XVIII. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....</b>	<b>187</b>
Требования к реакциям осаждения и классификация осадительного	

титрования.....	187
Реакции осаждения и растворения. Произведение растворимости.....	188
Кривые осадительного титрования.....	190
Индикаторы осадительного титрования.....	194
Аргентометрическое титрование и индикаторы аргентометрии.....	195
Виды аргентометрического титрования.....	196
Тиоцианатометрия (Роданотометрия). Метод Фольгарда.....	201
Меркурометрическое титрование.....	202
<b>XIX. КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.....</b>	<b>203</b>
Комплексыметрия.....	203
Требования к реакциям комплексиметрии и их классификация.....	204
Устойчивость комплексов и факторы, влияющие на их устойчивость	207
Меркуриметрическое титрование.....	207
Кривые комплексонометрического титрования.....	208
Факторы, влияющие на величину скачки титрования.....	210
Металлохромный индикатор.....	211
Применение трилона Б в анализе.....	213
Виды комплексиметрического титрования.....	214
<b>XX. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЯ В</b>	
<b>НЕВОДНЫХ СРЕДАХ.....</b>	<b>215</b>
Ограничения возможностей методов титрования в водных растворах..	215
Классификация растворителей в кислотно-основном титровании...	216
Влияние природы растворителя на силу растворенного протолита...	218
Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях.....	218
Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя.....	220
Стандартизация титранта хлорной кислоты.....	221
<b>XXI. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>	<b>222</b>
Правильность и воспроизводимость инструментальных методов анализа.....	224

Преимущества и недостатки инструментальных методов анализа...	225
Аналитические приборы.....	225
Классификация инструментальных методов анализа.....	227
Чувствительность и селективность инструментальных методов анализа.....	227
Методы определения концентрации.....	228
Молекулярно-абсорбционные методы анализа.....	230
Классификация оптических молекулярно-абсорбционных методов анализа.....	231
<b>XXII. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>	<b>233</b>
Классификация оптических методов анализа.....	233
Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.....	235
Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в фотометрическом анализе.....	236
Фотоэлектроколориметрия, ее отличия от колориметрии.....	237
Дифференциальная фотометрия. Фотометрическое титрование.....	238
<b>XXIII. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ.....</b>	<b>239</b>
Понятие о происхождении электронных спектров поглощения.....	239
Сущность спектрофотометрии.....	242
Устройство и принцип работы спектрофотометра.....	244
Отличительные признаки спектро- и фотометрии.....	245
<b>XXIV. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....</b>	<b>247</b>
Количественный анализ смеси веществ прямым и экстракционно-фотометрическим методом.....	247
Люминесцентные методы анализа.....	250
Классификация явления люминесценции.....	251
Факторы влияющие на интенсивность флуоресценции.....	251
Классификация люминесцентных методов.....	253
Устройство флуориметра.....	254



<b>ВОПРОСЫ ДЛЯ УСВОЕНИЯ КУРСА.....</b>	<b>254</b>
<b>ТЕСТЫ.....</b>	<b>258</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>268</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

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

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

В XVIII веке крупными русский ученый Ловец открыл новый метод – кристаллоскопический анализ. В 1835 г. французским химиком Гей-Люссаком был предложен объемный метод количественного анализа. Новый этап в развитии аналитической химии открыли работы Д.И.Менделеева (с помощью периодического закона объяснено, систематизировано огромное количество аналитических реакций). Важную роль в развитии аналитической химии сыграла теория электролитической диссоциации Аррениуса.

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

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

«Фармация», основанном в 1952 г., а также в журнале «Кимё ва фармация» Узбекистана.

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

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

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

Следует различать понятия «метод» и «методика».

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

## **II. МЕТОДЫ, РЕАКЦИИ И РЕАГЕНТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.**

### **Классификация методов химического анализа.**

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела:

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

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

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

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

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

В аналитической химии проводят:

*Элементный, функциональный, молекулярный, фазовый анализ* вещества.

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

*Функциональный анализ* – это открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы  $\text{NH}_2$ , нитрогруппы  $\text{NO}_2$ , карбонильной  $\text{CO}$ , карбоксильной  $\text{COOH}$ , гидроксильной  $\text{OH}$ , нитрильной  $\text{CN}$  группы и др.

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

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

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

Фармацевтический анализ включает: **анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств, токсикологический анализ** (определение содержания токсических веществ) **в объектах растительного и животного происхождения, судебно-химический анализ.**

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

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

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

**Таблица № 1.**

**Характеристика методов анализа по величине навески.**

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

Субмикроанализ (нонограмм-метод)	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^7 - 10^{10}$
----------------------------------	----------------------	------------------

### **Классификация методов химического анализа по способу проведения.**

**Капельный анализ** – метод, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной, фарфоровой пластинки, на бумаге, иногда пропитанной специальным реагентом, который дает окрашенные продукты.

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

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

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

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

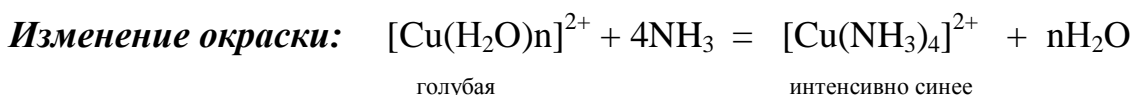
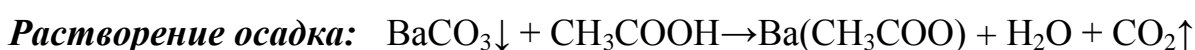
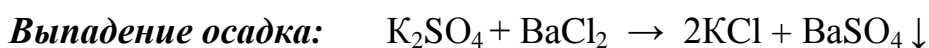
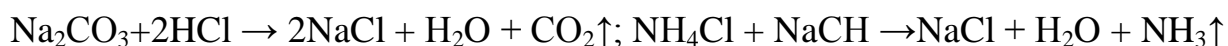
$$3\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow 3\text{NH}_3\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NaPO}_4 * 2\text{CrPO}_4$$

### **Аналитические признаки веществ и аналитические реакции**

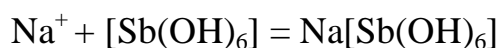
**Аналитические признаки** – это такие свойства анализируемого вещества или продукта взаимодействия с реагентом, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов.

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

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



**Образование кристаллов характерной формы (микрорископические реакции):** Гексагидроксостибат (V) ион образует с ионом  $\text{Na}^+$  белый кристалл характерной формы:



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

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

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

### Типы аналитических реакций и реагентов по их назначению

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

**Специфические реагенты** позволяют обнаруживать ион или вещество в присутствии других, то есть в сложной смеси. Например, если в растворе

присутствует молекулярный йод  $J_2$  (точнее  $J_3$ ), то при прибавлении свежеприготовленного раствора крахмала раствор окрашивается в синий цвет. Процесс обратимый. Эта реакция широко используется в качественном и количественном анализе. Впервые эту реакцию описал немецкий ученый Штроймейер в 1815 г. Специфическим является действие щелочи на растворы солей аммония, при котором выделяется с присущим только ему знаком, реакция роданид иона на  $Fe^{+3}$  и диметил глиоксома на ион никеля, но специфических реакций известно мало.

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



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

### Чувствительность аналитических реакций

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

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

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



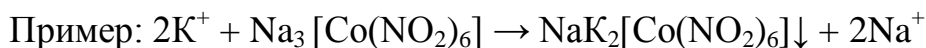


Смысл величины: 1 г иона меди содержится даже в 250 литрах воды, можно обнаружить данной реакцией. В растворе, в котором содержится  $\text{Cu}^{+2}$  меньше, чем 1 г Cu в 250 литрах, данной реакцией  $\text{Cu}^{+2}$  обнаружить невозможно.

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

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

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



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

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

Все 4 параметра чувствительности взаимосвязаны:

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

для реакции обнаружения  $\text{Cu}^{+2}$

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

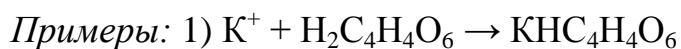
Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

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

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

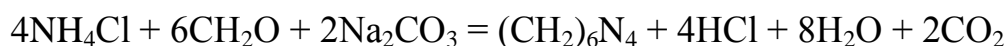
## Направления аналитических реакций.

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



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

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



## Классификация реагентов и ионов в химическом анализе.

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

Таблица № 2.

### Квалификация реактивов по степени чистоты

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

Анализ катионов и анионов проводится согласно их классификации. Существуют **сульфидная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная** классификация катионов. Классическая сульфидная классификация катионов основана на свойствах сульфидов катионов.

Таблица № 3.

## Сульфидная классификация катионов.

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

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

Таблица № 4.

## Кислотно-основная классификация катионов.

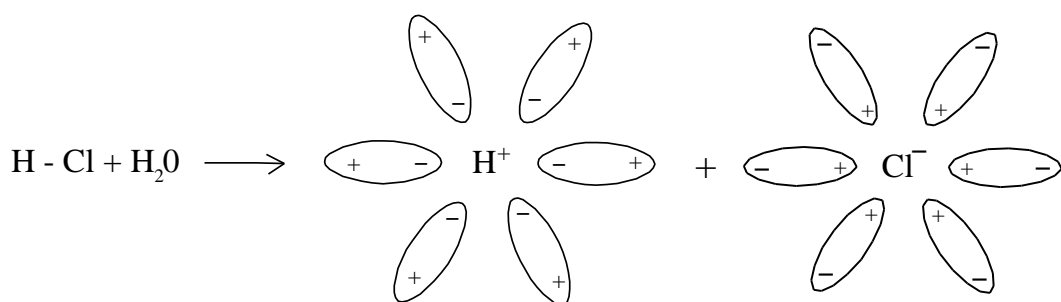
Группы	I	II	III	IV	V	V
Катионы	$Li^+$ , $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$	$Ag^+$ , $Pb^{+2}$ , $Hg_2^{+2}$	$Ca^{+2}$ , $Sr^{+2}$ , $Ba^{+2}$	$Al^{+3}$ , $Sn^{+2}$ , $Sn^{+4}$ , $As^{+3}$ , $As^{+5}$ , $Cr^{+3}$ , $Zn^{+2}$	$Mn^{+2}$ , $Mg^{+2}$ , $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ , $Bi^{+3}$ , $Sb^{+3}$ , $Sb^{+5}$	$Cu^{+2}$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

### III. ТЕОРИЯ О РАСТВОРАХ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

#### Понятие о растворах.

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

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



Такое вещество при растворении распадается на ионы и проводит электрический ток. Если вещество имеет ковалентную связь, то при растворении распадается на молекулы и электрический ток не проводит. Каждый из образовавшихся ионов окружает себя более или менее прочной сольватной оболочкой, состоящей из молекул растворителя. Этот процесс называется сольватацией. Частным случаем сольватации является гидратация, (когда растворителем является вода). Эти ассоциаты, сольваты - называются также сольватоконплексами, которые образуются донорно-акцепторными связями, характерных для комплексных соединений:



розовое

синее

## Классификация растворителей

Растворители классифицируются по трем признакам:

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

**1. По полярности.** Полярные свойства растворителя характеризуются величиной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Эта величина описывает влияние растворителя на взаимодействие электрических зарядов. По величине  $\epsilon$  различают:

- а) Полярные растворители:  $\epsilon > 30$ :** формамид (109), метил формамид (162),  $\text{H}_2\text{O}$  (78);
- б) Малополярные:  $\epsilon = 10-30$ :** этанол (24), высшие спирты и ацетон (20);
- в) Неполярные:  $\epsilon < 10$ :** хлороформ (4), уксусная кислота (6.2) и бензол (2.3).

### 2. По ионизирующим действиям.

- а) Ионизирующие растворители** - это электро-донорные растворители, молекулы которых имеют неподеленную пару электронов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$ . Эти растворители вызывают ионизацию вещества при его растворении;
- б) Неионизирующие растворители** (молекулы которых не имеют неподеленную пару электронов)  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , бензол и другие. В них не происходит ионизация вещества при растворении.

**3. По кислотно-основным свойствам.** Она основана на различном взаимодействии молекул растворителей с протонами:

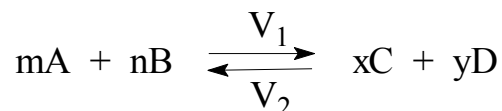
- а) Протогенные** - это растворители, доноры протонов, сами они не принимают протоны. К ним относятся все кислоты.
- б) Протофильные** - растворители акцепторы протонов. Жидкий  $\text{NH}_3$  и органические основания, амины, пиридин и т. д.
- в) Амфипротонные** - растворители, способные как отдавать, так и присоединять протоны:



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

### **Закон действующих масс в аналитической химии.**

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



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

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

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

$$V_{обр} = R_o[C][D]$$

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

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

При  $K < 1$  преобладает обратная реакция.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Теория сильных электролитов.

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

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

**Активность и ионная сила.** Под **активностью** понимают ту эффективную концентрацию, с которой ион действует в химических реакциях. Очевидно, в сильных электролитах активность ( $\alpha$ ) всегда меньше общей концентрации:  $\alpha < c$ .

**Отношение активности к общей концентрации называется коэффициентом активности:  $f = \alpha / c$  и  $\alpha = c \cdot f$ .** Поскольку  $\alpha < c$ , то  $f < 1$ .

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

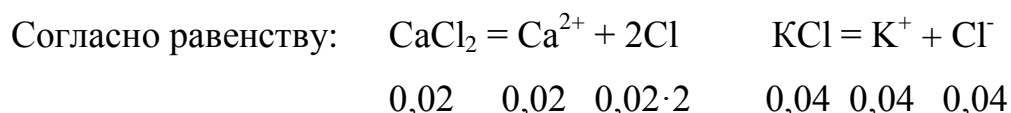
$$I = \frac{\sum (c \cdot z^2)}{2}$$

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

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

*Задача 1.* Рассчитать ионную силу смеси растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$ , концентрация которых в смеси соответственно 0,02 и 0,4 моль/л.





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

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

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

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

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

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

$$K = \frac{a_c \cdot a_d}{a_A \cdot a_B} \quad \text{Это выражение, в отличие от концентрационного}$$

выражения называется термодинамической константой.

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

### **Ионное произведение воды и рН водных растворов.**

Вода, как нам известно является очень слабым электролитом, плохо проводит электрический ток  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

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

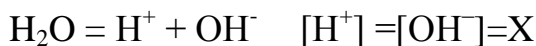
$[H_2O]$  – есть молярная концентрация недиссоциированных молекул воды. Молярная концентрация – это число молей в 1 литре. Число молей рассчитывают отношением:  $n = \frac{m}{M} = \frac{1000g}{18a.e} = 55,56 = [H_2O]$

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

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

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

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



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

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

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

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

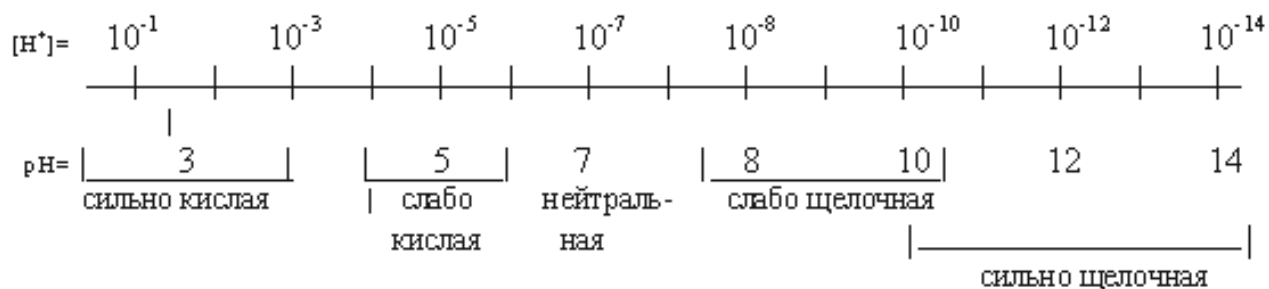
$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14} \quad pH = -\lg \cdot 10^{-7} = -(-7) \lg \cdot 10^{-7} = -7$$

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

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

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

### ШКАЛА рН



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

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

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

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

3)  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4}$ , рОН =  $4 - \lg 5 = 4 - 0.7 = 3.3$ . рН = ?.

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,3 = 10.7$$

В аналитических справочниках величины  $K$  также приводятся в показателях  $K_a$   $CH_3COOH = 1.8 \cdot 10^{-5}$ .  $pK = 5 - \lg 1.8 = 5 - 0,25 = 4.75$ .

$$pK = -(-5 + \lg 1.8) = 5 - \lg 1.8 = 5 - 0,25 = 4.75.$$

### Применение закона действующих масс в аналитической химии

Растворимость – наибольшая масса вещества, растворимого в 100 см<sup>3</sup> воды (г/100 см<sup>3</sup>) или наибольшее количество молей вещества, растворимого в 1 дм<sup>3</sup> (моль/дм<sup>3</sup>). Гетерогенные системы - это системы, состоящие из двух различных агрегатных фаз (газ-жидкость, жид-твер.тело и т.д.). При выпадении осадка из раствора образуется гетерогенная система, состоящая из жидкой фазы раствора и твердой фазы осадка. Процесс осаждения является обратимым процессом  $BaSO_4 \downarrow \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ , то есть существует динамическое (подвижное) равновесие между осадком трудно растворимой соли (электролита) и ее ионами в растворе над осадком. Применив закона действующих масс (ЗДМ) к гетерогенной системе, выводим очень важное для аналитической химии выражение произведения растворимости:

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

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

Произведение двух постоянных величин  $K_p [BaSO_4]$  величина постоянная и ее называют **произведением растворимости** или в современной литературе – **константой растворимости сольволиза** и обозначает индексом  $K_S$  или ПР.

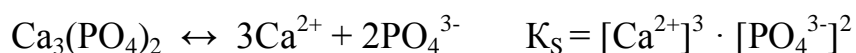
Понятие константы сольволиза (ПР) относится только к труднорастворимым электролитам, то есть солям, растворимость которых меньше чем  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Значения  $K_S$ , рассчитанные для  $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ , приводятся в справочных таблицах. Искать среди них  $K_S$  для NaCl так же бессмысленно, как искать константу хорошо диссоциирующей  $H_2SO_4$ , так как NaCl не является осадком  $H_2SO_4$ , как и все минеральные кислоты, является сильным электролитом.

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

В отличие от ионного произведения, которое является произведением исходной, общей, не равновесной концентрации ионов в пересыщенном растворе  $ИП = C_{Ba^{+2}} \cdot C_{SO_4^{-2}}$ , в  $K_S$  входят равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе.



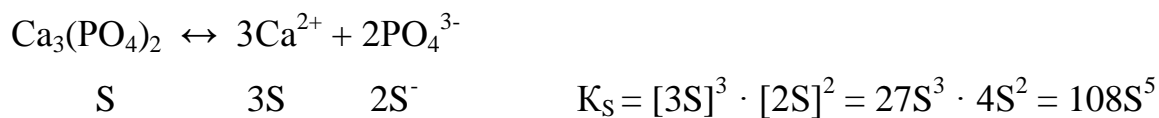
$$ИП = C_{A^{+m}} \cdot C_{B^{-n}} \quad K_S = [nA^{+m}]^n \cdot [mB^{-n}]^m$$



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

При составлении выражения  $K_S$  коэффициент перед ионами уравнения диссоциации выносятся в показатель молярной концентрации данного иона. При выражении концентрации через активность формула расчета ПР (или  $K_S$ )

имеет вид  $K_S = a_A^n \cdot a_B^m$ . Более строгое определение ПР: **Константа растворимости – произведение активной равновесной молярной концентрации ионов малорастворимого электролита в степенях стехиометрических коэффициентов в пересыщенном растворе при температуре 298<sup>0</sup>К.** По величине  $K_S$  можно рассчитать растворимость в моль/дм<sup>3</sup>.



S-растворимость в моль/дм<sup>3</sup>      В общем виде растворимость

$$S = \sqrt{\frac{K_S \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{3^3 \cdot 2^2}} \qquad S = P_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{K_S / m^n \cdot n^n}$$

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

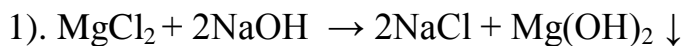
**Факторы, влияющие на полноту осаждения катиона.** В аналитической химии добиваются наиболее полного осаждения определяемого катиона. Рассмотрим эти факторы. Природа вещества (а именно, прочность, связи между катионом и анионом) тесно связана с радиусом и поляризуемостью ионов:

Таблица № 5.

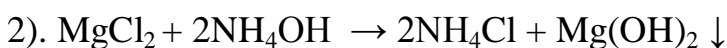
	CaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
Радиусы катионов в нм	0,104	0,120	0,138
Усиление поляризации электронного облака катиона →			
Растворимость моль/дм <sup>3</sup>	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$K_S$ , ПР	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$

**Природа растворителя и осадителя.** а) Трудно растворимые электролиты лучше растворимы в полярных растворителях с большой диэ-

лектрической проницаемостью. б) полнота осаждения существенно зависит от степени ионизации электролита осадителя. Например,



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



NH<sub>4</sub>OH - слабое основание, следовательно, в данном случае в растворе имеется небольшое количество OH ионов (вследствие слабой диссоциации NH<sub>4</sub>OH). По этой причине наблюдается образование небольшого количества осадка в виде мути.

3). В присутствии ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> образование осадка Mg(OH)<sub>2</sub> не наблюдается вообще, так как ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, связывая и без того малое количество ионов OH<sup>-</sup> в плохо диссоциируемое соединение, подавляют диссоциацию NH<sub>4</sub>OH до такой степени, что в растворе практически не остается свободных ионов OH<sup>-</sup>, осадок не образуется. Таким образом,  $\text{Mg}^{+2} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow$  осадок не образуется, потому что равновесие  $\text{NH}_4\text{OH} \leftarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  смещается справа налево из-за избытка ионов аммония  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  и не остается свободных OH ионов.

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

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

Таким образом:

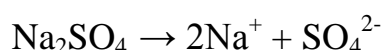
а) При  $\text{ИП} = C_A \cdot C_B < K_S = [A] \cdot [B]$  а) Раствор ненасыщен, осадка нет.

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

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

### **Факторы, влияющие на полноту осаждения и на растворимость осадка.**

**Влияние хорошо растворимого электролита с одноименным ионом на полноту осаждения труднорастворимой соли.** Если в насыщенный раствор над осадком  $BaSO_4$  добавить раствор  $Na_2SO_4$ , в котором  $SO_4^{2-}$  является одноименным с анионом осадка, можно заметить образование дополнительного количества осадка (помутнение раствора над осадком):



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

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

**Факторы, влияющие на растворимость осадка.** Повышение температуры, как правило, приводит к улучшению растворимости твердых веществ.

**Солевой эффект.** Посторонние электролиты увеличивают растворимость осадка. Этот эффект объясняется влиянием ионной силы раствора и называется солевым эффектом. При добавлении в раствор над осадком  $BaSO_4$

посторонних ионов ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и т.д.) увеличивается ионная сила ( $J_c = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ ), что приводит к снижению активности ионов в растворе, при котором вместо равенства  $K_S = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$  следует использовать его термодинамическое выражение с учетом активности ионов

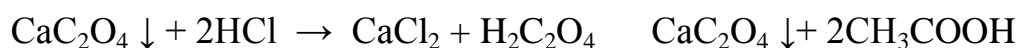
$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

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

Поскольку величина коэффициентов активности  $f = a/c$  всегда меньше единицы, то произведение  $f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \ll 1$ ,  $K_S < [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ . Частичное улучшение растворимости осадка происходит по той причине, что ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , имеющиеся в растворе до прибавления постороннего электролита, в окружении посторонних ионов проявляют меньшую активность. Иными словами, их слипанию и выпадению в осадок мешают посторонние ионы, добавленные в раствор над осадком. Таким образом, при добавлении в гетерогенную систему типа осадок-раствор постороннего электролита, растворимость осадка улучшается вследствие солевого эффекта.

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

$\text{CaCO}_3$  растворим даже в слабой кислоте ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) по той причине, что при растворении образуется еще более слабый электролит  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , распадающийся на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ :



$$K_d = 1 \cdot 10^{-2} \quad K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_d(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_d(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

$\text{CaC}_2\text{O}_4$  не растворим в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , так как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является более слабым электролитом, чем продукт растворения  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

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

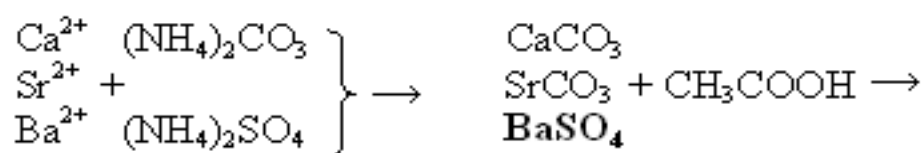
Например, Петерсон, исходя из величин  $K_S$  сульфатов, карбонатов и оксалатов катионов III группы, предложил следующие способы их разделения:



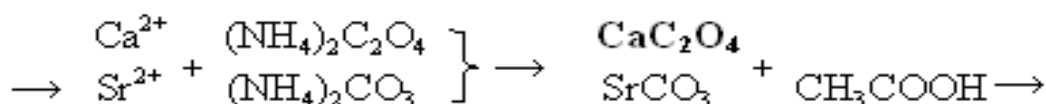
1. Осадить и отделить карбонаты III группы и растворить их в уксусной кислоте.

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

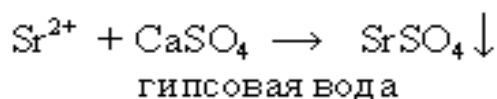
2. К смеси катионов III группы добавить смесь осадителей сульфата и карбоната аммония, разделив осадок от раствора. На осадок действуют уксусной кислотой.



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



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



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

**Перевод одних малорастворимых соединений в другие.** Перевод менее растворимого осадка в более растворимый провести труднее, пример:



Для этого используют так называемую содовую вытяжку, то есть обрабатывают  $BaSO_4$  горячим насыщенным раствором  $Na_2CO_3$  несколько раз. При этом вследствие солевого эффекта, то есть частичного улучшения

растворимости  $\text{BaSO}_4$ , ионы  $\text{Ba}^{+2}$  переходят в раствор и образуют осадок с карбонат ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ионом  $\text{BaCO}_3$ . Из условия образования осадка известно, что исходя из:

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

Для выпадения осадка  $\text{BaCO}_3$  необходимо следующее условие:

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

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

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

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

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

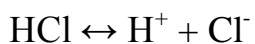
**Значение  $K_S$**  (произведение растворимости или константа растворимости сольволиза) **для анализа**

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

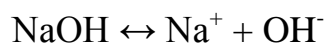
## IV. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.

### Теории кислот и оснований.

Классические представления о кислотах и основаниях основаны на теории Аррениуса. По этой теории к кислотам относятся вещества, которые при диссоциации образуют ионы водорода, а к основаниям относятся те вещества, которые при диссоциации образуют гидроксид ионы



кислота



основание

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

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

По отношению к кислотам определение протолитической теории и теории Аррениуса не отличаются.



кислота

кислота

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

по Аррениусу



основания

основания

по Бренстеду - Лоури

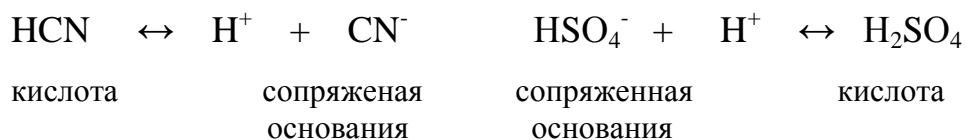


основания

кислота

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

Протолитическая теория вводит понятие *сопряженных кислот и оснований*:

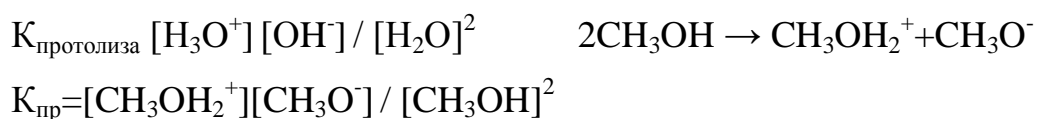


*Заряд сопряженного основания всегда на единицу отрицательнее заряда кислоты.* Вещества, способные как к присоединению, так и к отдаче протонов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  называются **амфолитами**.



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

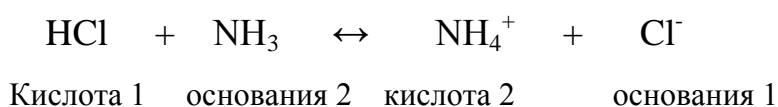
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  при котором одна молекула воды выступает в роли кислоты, выделяя протон, другая – в роли основания, принимая его и образуя новую кислоту – ион гидроксония



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

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

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



Все кислотные остатки по этой теории являются основаниями:



Диссоциация кислоты в воде рассматривается как своеобразная реакция нейтрализации



### Недостаток теории:

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

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

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

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



Кислота1 основания2      кислота2 основания1      Кислота      основания

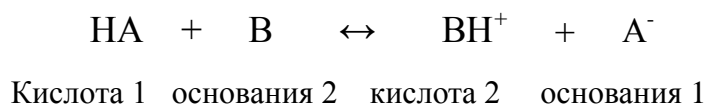
Недостаток теории Льюиса заключается в том, что она дает слишком широкое понятие о кислотно-основных равновесиях. С точки зрения этой теории реакции комплексообразования и окисления-восстановления также следует рассматривать как кислотно-основное взаимодействия. Обобщенная теория Михаила Ильича Усановича: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

### **Равновесие в кислотно-основных реакциях.**

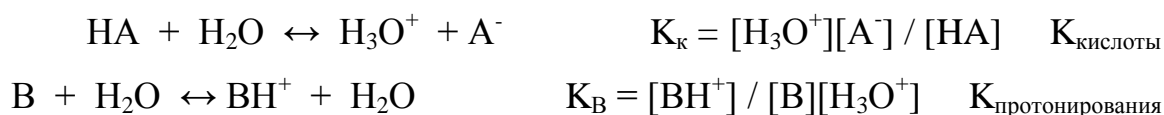
Кислотно-основные реакции широко применяются в аналитической химии. Например, существует кислотно-основная классификация катионов, в

которой все катионы разделены на шесть групп, в зависимости от их способности к взаимодействию с кислотами и основаниями, образованию кислот и оснований в реакции гидролиза. Реакции нейтрализации также широко применяются в аналитической химии.

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{p}K_{\text{р}} = \text{p}K_{\text{A}} - \text{p}K_{\text{BH}^+}$$

Рассчитаем  $K_{\text{р}}$  равновесия реакции

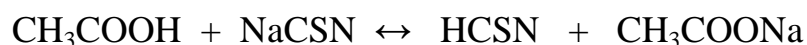
$$(1) \qquad \qquad \qquad (2)$$



$$pK_{HA} = 4,76 \qquad pK_{BH^+} = 9,98$$

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

поэтому реакция идет до конца и быстро

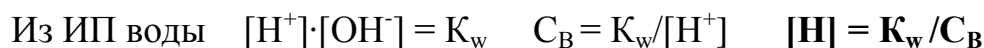
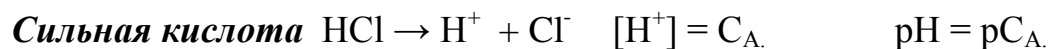


$$pK_p = 4,76 - 0,85 = 3,9$$

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

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

### Расчет pH и pOH сильных и слабых кислот и оснований



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

$$pH = pK_w - pC_B$$

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

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



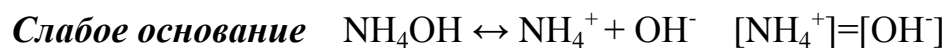
$$K_{кис.} = [HCOO^-] \cdot [H^+] / [HCOOH] = [H]^2 / [HCOOH] = [H]^2 / C_{кис.}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

Задача 4. Рассчитайте рН 0,1 м раствора NH<sub>4</sub>OH

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

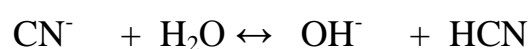
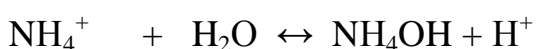
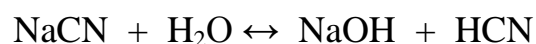
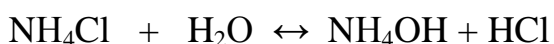
Как видно из вышеуказанных формул, расчеты рН растворов слабых кислот и оснований выводится из выражений **констант ионизации** слабых кислот и оснований



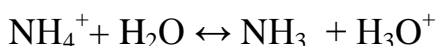
Константа ионизации (или распада на ионы) характеризует прочность соединения, чем прочнее химическое соединения, тем меньше константа его ионизации. Константы ионизации используются для расчета рН растворов слабых кислот и оснований.

### **Гидролитическое равновесие, степень и константа гидролиза.**

Из курса неорганической химии вам известно, что соли, образованные из слабых кислот и оснований, при растворении в воде взаимодействуют с молекулами растворителя (H<sub>2</sub>O) с образованием слабых кислот и оснований. Равновесие, устанавливаемое в таких реакциях гидролиза называется **гидролитическим**.



кислота    основания    основания    кислота            основания    кислота    основания    кислота



Гидролиз продолжается до тех пор, пока произведение концентрации накапливаемых OH<sup>-</sup> ионов и ионов H<sup>+</sup> от слабо диссоциируемой кислоты достигает ИП<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-14</sup>.

При установившемся, обратимом гидролитическом равновесии в растворе NH<sub>4</sub>Cl образуется кислая, а в растворе NaCN – щелочная среда.

Чем меньше константы ионизации продуктов гидролиза, тем в большей степени идет реакция гидролиза. Так например, NaCN гидролизуется в большей степени, чем NH<sub>4</sub>Cl, т.к. K<sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> = 1,8 · 10<sup>-5</sup>, K<sub>HCN</sub> = 1 · 10<sup>-12</sup>



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

Равновесие реакции гидролиза называют гидролитическим равновесием.

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

Отношение количества гидролизованных ионов на общее количество соли называют степенью гидролиза:  $h = n_2 / n$  или  $h = Cr / Cc$ ;

где Cr - концентрация гидролизованной соли;

Cc – общая концентрация растворенной соли.

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

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

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

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

### **Факторы, влияющие на степень гидролиза**

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

а) В щелочной среде увеличивается степень гидролиза соли образованной из слабого основания  $NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$

смешение данного гидролитического равновесия обусловлено связыванием ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионами щелочной среды и образованием слабого электролита ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

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

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

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

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

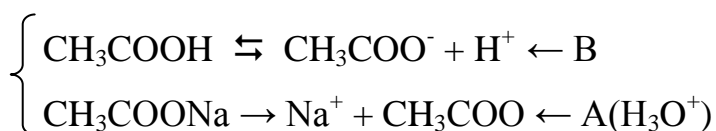
$\text{NaCN} + \text{HON} = \text{NaOH} + \text{HCN}$ ;  $h \text{NH}_4\text{Cl} < h \text{NaCN}$

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

### Буферные системы.

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

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



При этом образуется анион слабой кислоты и  $\text{pH}$  раствора почти не изменяется.

Аналогичные явления происходят в основных буферных системах.

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

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

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \text{MA} \rightarrow \text{M}^+ + \text{A}^- \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} K_A = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \text{ при } [\text{HA}] = C_A \text{ и } [\text{A}^-] = C_c \\ \text{будет } [\text{A}^-] = C_c. \text{ Так как, } K/1 = [\text{H}^+] * C_c / C_A \text{ и} \\ [\text{H}^+] = K_A * C_A / C_c \text{ то } \mathbf{pH = pK_k - \lg C_k / C_c} \end{array}$$

Основные буферные системы

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} K_B = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] \text{ умножив на } [\text{H}^+] / \\ [\text{H}^+] \text{ и зная, что } [\text{NH}_4\text{OH}] = K_B \text{ и } [\text{NH}_4^+] = C_c, \\ \text{получим } K_B = C_c * K_w / C_B * [\text{H}^+], \text{ отсюда:} \\ [\text{H}^+] * K_B C_B = K_w C_c, \text{ и } [\text{H}^+] = K_w * C_c / K_B * C_c \text{ то} \\ \mathbf{pH = pK_w - pK_B - \lg C_c / C_B} \end{array}$$

При равенстве концентраций основания и соли  $C_B=C_c$   $pH_{\text{буф}} = pK_w - pK_B$ .

*Буферная емкость* системы описывается количеством молей сильной кислоты или сильного основания, добавление которых изменяет рН одного литра буферного раствора на одну единицу. Буферная емкость раствора возрастает при увеличении концентрации обоих компонентов и уменьшается при разбавлении. Максимальной буферной емкостью обладают растворы, содержащие равные количества обоих компонентов ( $C_k=C_c$ ), они же имеют наибольшую устойчивость рН.

Буферные системы широко распространены в природе. Например, кровь человека имеет постоянный рН = 7,4; создаваемый специальной буферной системой крови. Буферные растворы широко применяют в качественном и количественном анализе для создания и поддержания определенного значения рН.

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

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

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

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

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

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

### **Амфотерность и ее применение в анализе. Расчет pH амфолитов.**

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

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

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

#### ***Расчет pH амфолитов***

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

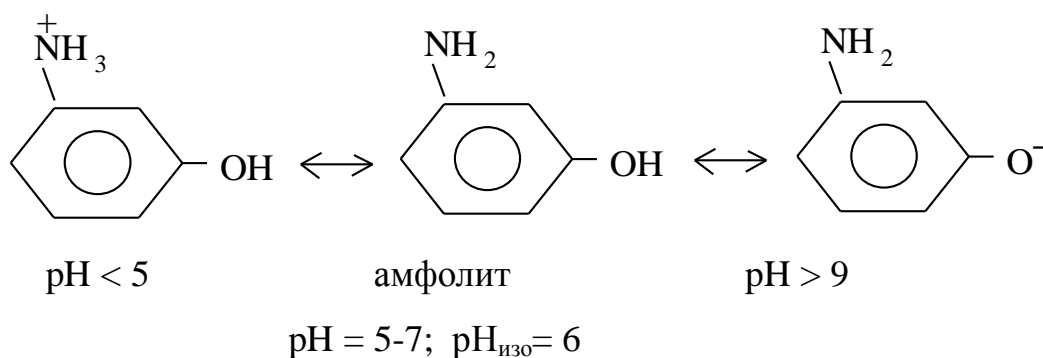
В практике качественного анализа часто возникает необходимость перевода гидроксидов из осадка в раствор  $AlO_2^-$ ,  $ZnO_2^{2-}$ ,  $2CrO_2^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$



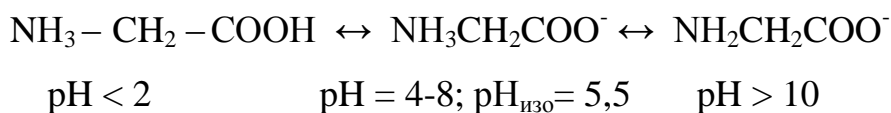
При разделении катионов IV группы используют амфотерность. Катионы V и VI группы выпадают в осадок в виде гидроксидов, а катионы IV группы остаются в растворе в виде гидроксокомплексов.

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

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



Аминокислоты – амфолиты



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

## V. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

### Применение закона действующих масс к окислительно-восстановительным равновесиям.

Многие методы химического анализа лекарственных веществ основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций, в которых происходят взаимодействия веществ, сопровождающиеся передачей электронов. Восстановители при этом окисляются, отдавая электроны, окислители восстанавливаются, принимая их. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Восстановитель при отдаче электронов превращается в свою окисленную форму, окислитель при их приеме – в свою очередь, восстановленную форму.

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

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

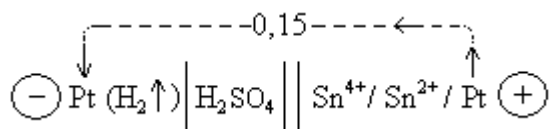
$\text{Fe}^{3+}$  (окисленная форма)  $+ e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  восстановленная форма (в.ф.).

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

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

***Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пар, содержащих растворимые формы – это разность потенциалов, возникающая между стандартным водородным и неактивным электродом, опущенным в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одной редокс-пары (при 25 °С и активность компонентов пары, равных 1 моль/дм<sup>3</sup>).***

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



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

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

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

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

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

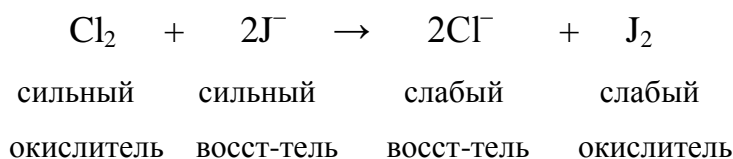
Поэтому перманганат ион окисляет все галогенид ионы.

Аналогичным образом наиболее сильный: восстановитель йодид ион реагирует со всеми выбранными окислителями, окисляясь до молекулярного йода.  $E^0_{J_2/2J} = 0,54 < E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,09 < E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36$

Следует отметить, что в числителе дробного индекса стандартного потенциала всегда приводится окисленная форма, а в знаменателе восстановленная форма. Редокс-пары представляют собой сопряженные между собой окислитель и восстановитель. Каждый окислитель, восстанавливаясь, превращается в сопряженный с ним восстановитель. Сравнивая величины  $E^0$  редокс-пар можно определить принципиальную возможность протекания окислительно-восстановительной реакции по правилу:

**Окисленная форма редокс-пары с большей величиной стандартного потенциала окисляет восстановленную форму редокс-пары с меньшим значением  $E^0$  и наоборот.**

Пример:  $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36 > E^0_{J_2/2J^-} = 0,54$ . Из сопоставления следует, что хлор окисляет йодид ион.



### Предсказание направления протекания реакции

#### окисления-восстановления

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

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



факторов. Например, ЭДС реакции взаимодействия щавелевой кислоты с перманганатом калия в кислой среде составляет

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{MnCu}^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,51 - (-0,49) = 2 \text{ вольта}$$

а в реакции хлорида железа (III) и йодида калия:

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

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

Различают стандартный и равновесный редокс потенциалы.

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

$$E_p = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a^b_{\text{окс}}}{a^c_{\text{восст}}}$$

Где:  $E^0$  – стандартный редокс потенциал,

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

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

T – абсолютная температура,

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

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

(с, в) – коэффициенты в уравнении полуреакции.

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

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg a^B_{\text{окс}}/a^C_{\text{восст.}}$$

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

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

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



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

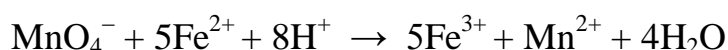
Концентрация воды считается постоянной и ее не вводят в формулу расчета потенциала. Обычно вместо активности используют значения концентрации, поскольку коэффициенты активности обеих форм близки и они взаимно сокращаются. Таким образом, для предсказания направления реакции необходимо вычислить величину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

Знак ЭДС однозначно указывает на возможность направления данной реакции в предсказуемом направлении, а ее величина ЭДС, большая, чем 0,4, указывает на вероятность протекания реакции с достаточно большой скоростью. Для предсказания направления протекания реакции необходимо сравнивать величины стандарт потенциалов, редокс-пар и надо помнить, что *окисленная форма редокс-пары с большим алгебраическим значением  $E^0$  всегда окисляет восст. форму редокс-пары с меньшим  $E^0$ .*

## Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

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

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



Применив закон действующих масс:

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

Равновесные редокс потенциалы:

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

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

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

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

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

Преобразовав, получим:

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

Разницу логарифмов можно написать как отношение

$(1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = \lg[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$  или для общего случая  $(E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059 = \lg K$  или  $K = 10^{(E^{\circ}_{\text{окисл.}} - E^{\circ}_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059}$

Где: E – стандартный потенциал окислителя или восстановителя;

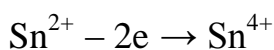
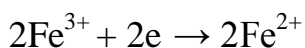
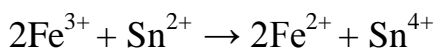
n – число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее кратное из числа отданных или принятых в процессе окисления-восстановления электронов, (то есть сбалансированное число электронов)).

Таким образом, зная стандартный потенциал редокс-пар и рассчитав величину  $K_p$ , можно предсказать полноту или вероятность полноты протекания реакции окисления-восстановления. Для рассмотренного примера:  $\lg K = (1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = 0,74 \cdot 5 / 0,059 = 3,70 / 0,059 = 61$   $K = 10^{+61}$

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

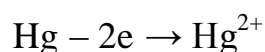
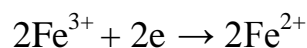
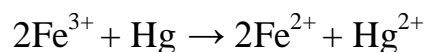
### Применение констант равновесия.

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



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

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



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

Величина  $K_p$  очень маленькая, знак ЭДС отрицателен. Реакция не идет или пойдет в обратном направлении.

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

### **Факторы, влияющие на направление реакции окисления-восстановления**

**Влияние концентрации:** В реакции  $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

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

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

Приведем расчетное доказательство констант равновесия:

1. При достаточной концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  ЭДС =  $(-0,126 - (-0,136)) = 0,01$  в  
 $K_p = 10^{(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059} = 10^{[-0,126 - (-0,136)] \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,02 \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,34}$ ,  $\text{antlog } 0,34 = 2,2$   
 следовательно,  $K = 2,2$ .

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

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

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

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

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

$$K = 0,21 < 1$$

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

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

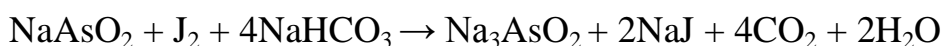


$$E^0_{J_2/2J^-} = 0,54$$

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

$$\text{ЭДС} = 0,54 - 0,56 = -0,02$$

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



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

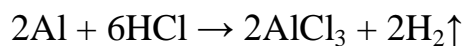
$$E_p = E^0 + 0,059 / n * \lg [H_2AsO_4^-] * [H^+]^2 / [AsO_2^-] = 0,56 + 0,059/2 * \lg [10^{-8}]^2 = \\ = 0,56 + 0,03 \lg 10^{-16} = 0,56 - 16 * 0,03 = 0,09. \quad \text{ЭДС} = 0,54 - 0,09 = 0,47$$

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

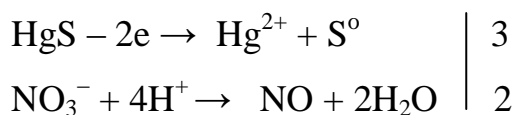
### Применение реакции окисления-восстановления в химическом анализе

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

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

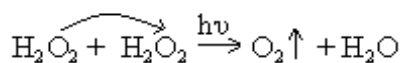


Не растворимые сульфиды и оксиды металлов переводят в раствор воздействием окислителя:  $3\text{HgS} + 6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{HCl}_2 + 3\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

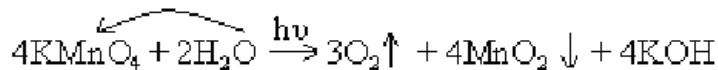


2) Приготовление и стабилизацию растворов легко окисляющихся или восстанавливающихся аналитических реагентов часто также осуществляют с помощью окислителей. Например, в растворы солей с целью предупреждения окисления Fe(II) до III вводят восст. аскорбиновую кислоту или металлическое железо. В растворы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

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

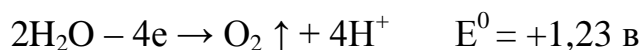
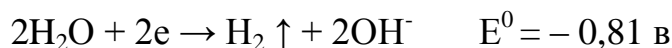


Перманганат калия под действием света вступает в реакцию с водой, выступающей в роли восстановителя:



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

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



Нельзя приготовить водные растворы наиболее сильных окислителей, например,  $F_2(E^0 = +2,9)$  при растворении газообразного фтора в воде образуется фтороводород и выделяется газообразный кислород:  $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$

По этой причине не устойчивы йодные растворы перманганата калия.

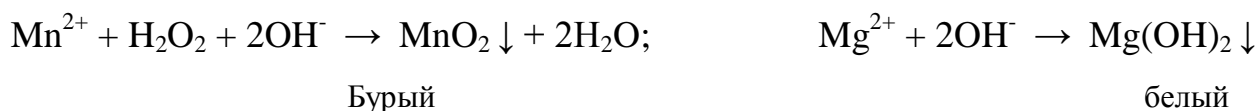
Следовательно, окислители с потенциалом  $E^0 > 1,23$  восстановители с потенциалом  $E^0 < 0,81$  могут вступать в соответствующие реакции с водой, а поэтому их водные растворы приготовить совершенно нельзя или они будут нестабильны. Например, нельзя приготовить водный раствор фтора, так как при растворении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



Водный раствор хлора нестабилен. Наиболее устойчивы растворы брома и йода. Раствор перманганата стабилен лишь определенное время. Разбавленные растворы дихромата калия наоборот, очень стабильны. Существование в растворах окислителей и восстановителей определяется величинами потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных пар. Только при условии равенства потенциалов пар ( $E^0_o \approx E^0_b$ ) они могут одновременно находиться в одном растворе. Обычно присутствие в растворе восстановителя свидетельствует об отсутствии окислителя и наоборот. Так, ионы-восстановители  $Fe(II)$ ,  $J^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Sn^{2+}$  не могут существовать с ионами-окислителями  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ . Данное положение необходимо учитывать при проведении анализа.

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





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

Обнаружению калия обычно мешают ионы аммония, вступающие в однотипные реакции. Аммоний можно перевести в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и удалить внутримолекулярной окис-восст. реакцией:



5) Важнейшей областью применения окислительно-восстановительных реакций является обнаружение катионов и анионов, способных вступать в реакции, проявляя аналитические эффекты. Например, ртуть(II) обнаруживают реакцией с медью по появлению на ней блестящего налета металлической ртути:



Марганец (II) обнаруживают реакцией окисления до  $\text{MnO}_4^-$ , имеющего малиновый цвет, хром (II) обнаруживают реакцией окисления до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с оранжевой окраской, йодид ион – реакцией его окисления до триодида иона, образующий с крахмалом комплекс синего цвета.

## VI. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Понятие о комплексных (координационных) соединениях

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

широком смысле почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

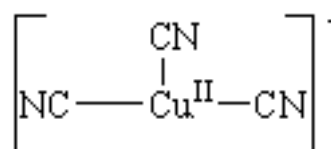
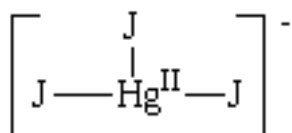
национная связь может быть одинарной, двойной, тройной. Координационную связь металл-нейтральный лиганд обозначают стрелкой, направленной от лиганда к металлу  $Aq \leftarrow NH_3$ ,  $H_2O \rightarrow Co$ ,  $Pt \leftarrow P(CH_3)_3$ .

Координационную связь металл-ацидогруппа обозначают чертой без стрелки  $M - N$ ,  $Fe - CN$ ,  $Aq - S_2O_3$ ,  $Sb^V - Cl$ .

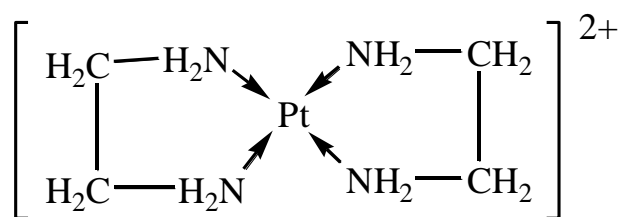
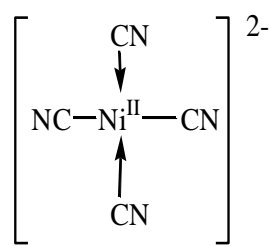
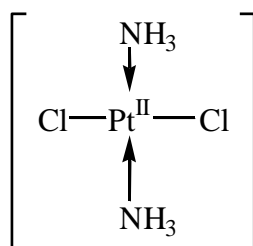
**Координационное число** центрального атома – это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексообразователя с лигандами. Координационное число может иметь значения от 2 до 12. Наиболее часто встречаются координационные числа 2, 4, 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже.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

Примеры: а) Координационное число 2:  $[H_3N \rightarrow Me \leftarrow NH_3]^+$ ;  $[Cl \rightarrow Cu^I \leftarrow Cl]^-$

б) Координационное число 3:



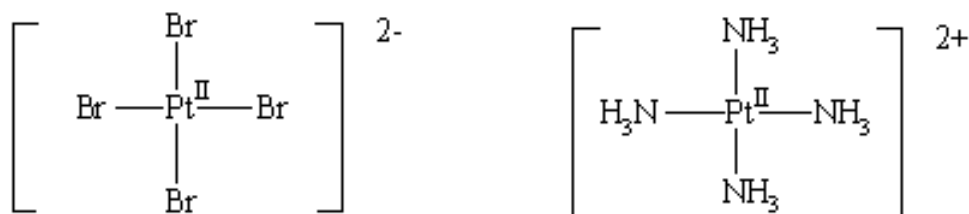
д) Координационное число 4:



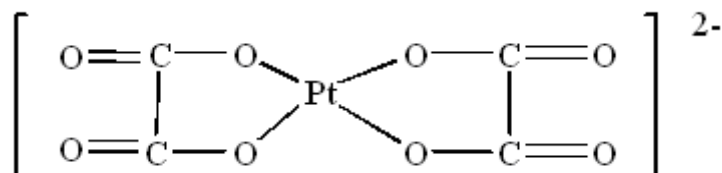
Число координационных связей, образуемых *одним и тем же лигандом* с одним атомом металла-комплексообразователя называется *денатностью*. Лиганды могут быть моно-, би-, три и полиденатными.

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

Связь в следующих комплексах квадратного строения:



Бидентатные лиганды:



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

Иногда понятие координационного числа центрального атома М или дентатности лиганда формально становится неопределенным, например, в ферроцене  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  – дициклопентадирилжелезе ( $\text{C}_5\text{H}_5$  – однократно депротонированная молекула циклопентадилена  $\text{C}_5\text{H}_6$ ).



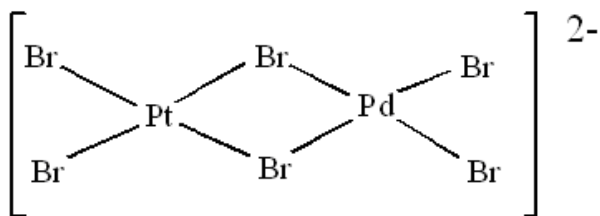
Здесь атомы металла (Fe и Cr) связаны не каким-то определенным донорным атомом лиганда, а целиком со всем лигандом. Подобные соединения называют *седвичевыми соединениями* или *ароматическими комплексами металлов*. Это частный случай  $\pi$ -комплексов.

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

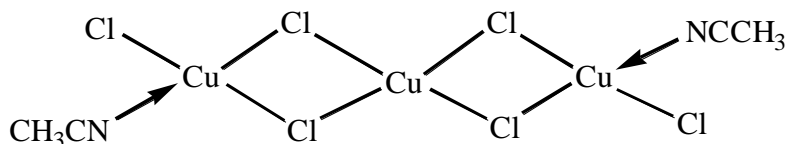
Если комплекс содержит только один атом комплексообразователя, то называется *моноядерным* (одноядерным). Если он содержит два и более атома металла-комплексообразователя, его называют би- или полиядерным.

Пример:

бидерный комплекс  
платины (II) анионного  
типа



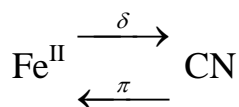
Трехядерный нейтральный  
комплекс меди (II)



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

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

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



Это координационные связи – двойные ковалентные (полярные), состоящие из одного донорно-акцепторного  $\sigma$  компонента и одного  $\pi$  компонента.

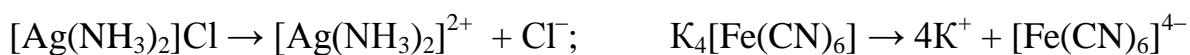
Таким образом, в действительности в ферроцианид ионе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  нет ни катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , ни анионов  $\text{CN}^-$ , а существует устойчивая группировка связанных между собой металла-комплексобразователя и лиганда.

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

## Константы устойчивости и нестойкости комплексов

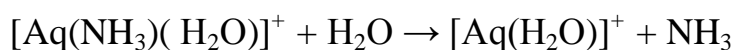
Комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде. В их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда – довольно сложные. Комплексы – не электролиты, как правило, мало растворимы в воде; растворившаяся часть этих комплексов ведет себя как слабый электролит.

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



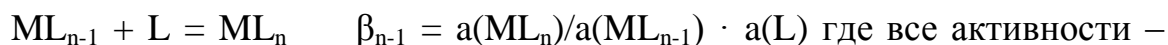
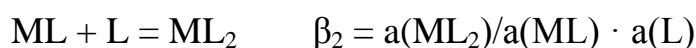
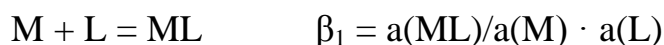
При первичной диссоциации комплекс ведет себя как сильный электролит – распадается на внешнесферный и комплексный ион полностью.

Затем происходит *вторичная диссоциация* комплекса уже по типу слабого электролита – отщепляются лиганды внутренней сферы. Так, в случае комплекса серебра происходит последовательное замещение молекул аммиака молекулами воды:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{NH}_3$

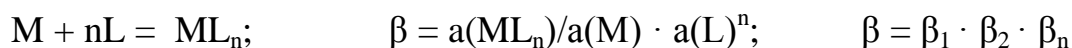


Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия.

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



где все активности – равновесные;  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$  – истинные термодинамические константы равновесия, то есть константы *ступенчатого равновесия*. Произведение констант ступенчатого комплексообразования равно полной константе устойчивости  $\beta$

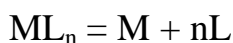


Если коэффициенты активности реагентов равны единице (условие справедливое для сильно разбавленных растворов), то равновесные активности равны равновесным концентрациям, тогда константа устойчивости комплекса равна его концентрационной константа устойчивости:  $\beta = [ML_n]/[M] \cdot [L]^n$  где все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

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

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

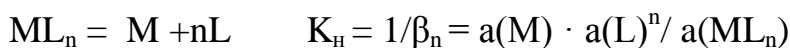
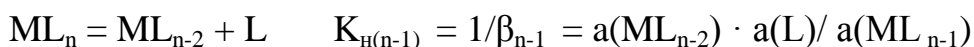
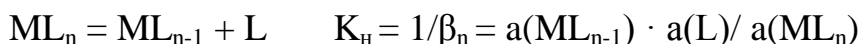
Реакция диссоциации комплекса в общем виде (без указания зарядов):



*Характеризуется полной истинной термодинамической константой равновесия (константа нестойкости, константа неустойчивости, константа диссоциации комплекса)  $K_H$*

$$K_H = a(M) \cdot a(L)^n / a(ML_n)$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости  $K_H$



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

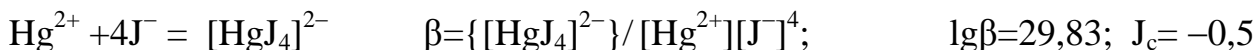
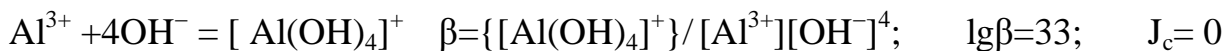
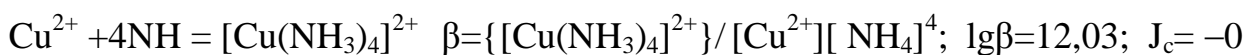
Константы устойчивости комплексов часто имеют очень высокие числовые значения, поэтому обычно вместо величин самих констант устойчивости приводят их десятичные логарифмы. Для констант нестойкости принято давать их показатели:  $pK_H = -\lg K_H$

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

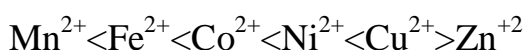


Концентрационные константы устойчивости и нестойкости зависят дополнительно также от концентрации реагентов, ионной силы раствора.

Примеры:



Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов одготипного состава и строения с О- и N-лигандами часто изменяются в последовательности:



Эта последовательность называется *рядом Ирвинга-Уильямса*.

**Таблица № 6**

**Логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов**

Комплекс	lg β					
	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
[M(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1,3	2,2	3,5	4,79	7,33	4,43
[M(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	–	3,7	5,07	7,17	12,03	9,08

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

организм вводят комплексные соединения этих металлов умеренной прочности.

### **Влияние различных факторов на комплексообразования.**

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

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

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

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

Константу  $\beta$ , выраженную с учетом активной доли лиганда, называют **условной константой**.

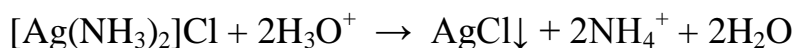
$$M + nL = ML_n \quad \beta = [ML_n]/[M] \cdot [L]^n \text{ из } \alpha = [L]/C_L; [L] = C_L \alpha$$
$$\beta^1 = [ML_n]/[M] \cdot [C_L]^n \cdot \alpha^n$$

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

**Влияние  $pH$  среды.** Изменение  $pH$  раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно в тех случаях, когда в реакциях

комплексообразования или в побочных реакциях лигандов участвуют ионы водорода.

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



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

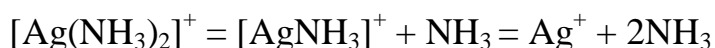
**Влияние концентрации лиганда и природы растворителя.** Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс.

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



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

Рассмотрим равновесие в растворе комплекса серебра:



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

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

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

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

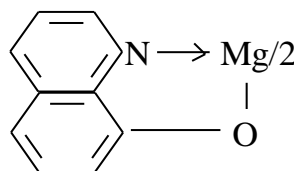
### Хелаты и внутрикомплексные соединения.

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

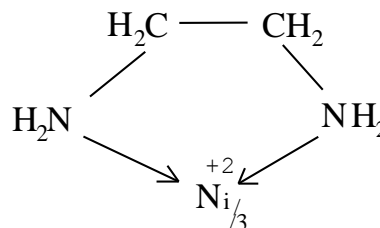
Наиболее часто используют комплексообразование с би- или полидентатными органическими лигандами, образующими хелатные соединения.

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

*Примеры:* оксихинолилат магния  
(светло-зеленый осадок):

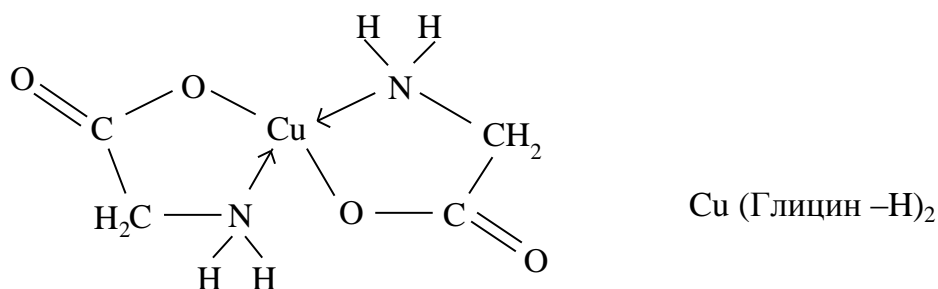


этилендиаминат никеля:



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

*Пример:* Внешнесферный оксихинолинат магния или глицинат меди



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

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

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

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

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

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

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

Установлено, что пятичленные хелаты устойчивее шестичленных аналогов:

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

$\text{t}_n$  – триэтилендиамин.

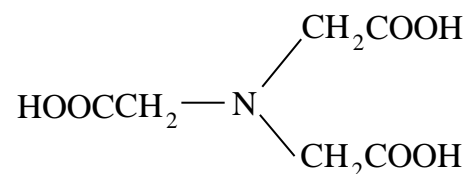
ВКС и ХКС широко применяются в аналитической химии для определения металлов при их осаждении, а также в качестве катализаторов, красителей, основы фармакологически активных препаратов, стабилизаторов вина, препятствующих его окислению для уменьшения жесткости воды.

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

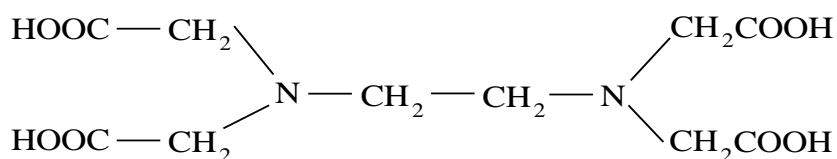
**Комплексоны** – это координационные соединения металлов с анионами комплексонов – полиосновных аминокарбоновых или аминокислот.

Примеры комплексонов:

а) Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота.



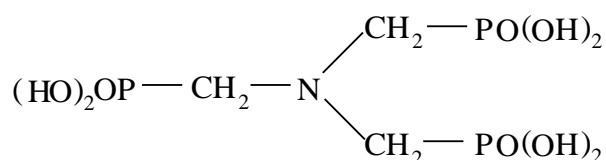
б) Комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота:



в) Комплексон III – трилон Б динатриевая соль ЭДТУК.

Максимальная дентатность ЭДТА и ЭДТУ равна шести, может занимать до шести координационных мест внутренней координационной сферы, образуя координационные связи через 2 атома азота и 4 карбоксильные группы с образованием 4<sup>x</sup> пятичленных хелатных циклов вокруг центрального иона-комплексообразователя, чем и объясняется их высокая устойчивость.

г) Нитрилотриметиленфосфоновая кислота.



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

**Амино или аминокомплексы, аммиакаты или аммиачные комплексы.** Координационные соединения металлов, содержащие молекулы координированного аммиака:  $\text{M} \leftarrow \text{NH}_3$

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

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

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

## Применение комплексных соединений в химическом анализе

Комплексные соединения широко используются в качественном и количественном анализе.

Осаждение катионов и анионов из растворов: Катионы калия  $K^+$  осаждают гексахлорплатинатом натрия  $Na_2[PtCl_6]$

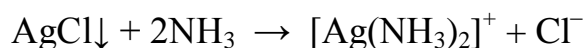


или гексахлоркобальтатом натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$

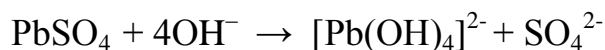


Обнаружению  $K^+$  мешает ион аммония, который дает аналогичный аналитический эффект.

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

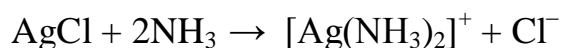


Обработка щелочами при нагревании осадка сульфата свинца  $PbSO_4$  приводит к растворению вследствие образования растворимого комплекса:



Разделение ионов путем дробного осаждения или дробного растворения.

*Пример:* отделение серебра из смеси хлоридов серебра и ртути  $AgCl + HgCl_2$ . Осадок, состоящий из этой смеси, обрабатывают раствором аммиака. Серебро переходит в раствор вследствие образования растворимого комплекса  $[Ag(NH_3)_2]Cl$

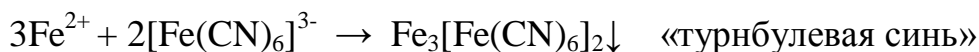


Хлорид ртути (I) остается в осадке, который постепенно темнеет в вследствие выделения металлической ртути при реакции хлорида ртути (I) с аммиаком.

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



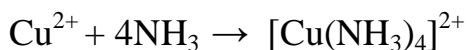
Открытие ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексов. Многие комплексные соединения обладают характерной окраской, что позволяет использовать их для открытия ионов в растворе. Так, катионы  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  можно открыть по образованию темно-синих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



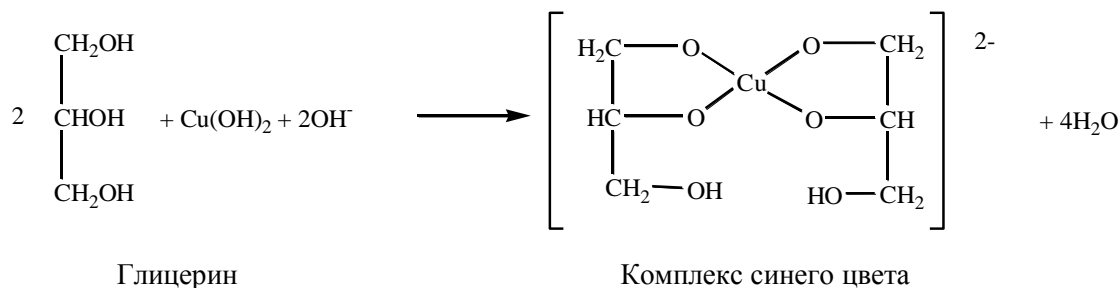
Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  можно открыть также по образованию в растворе окрашенных в красный цвет тиоционатных комплексов железа (III)



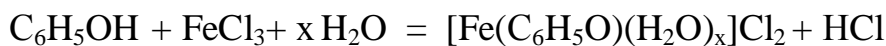
Катион  $\text{Cu}^{2+}$  открывают, действуя раствором аммиака на раствор, содержащий катионы  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием аммиачного комплекса меди (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ярко-синего цвета



Определение подлинности лекарственных препаратов по функциональным группам. Многоатомные спирты открывают с реакцией гидроксида меди, которые в присутствии этих спиртов в щелочной среде растворяются с образованием комплексных соединений интенсивно-синего цвета.



Характерной реакцией на фенолы и их производные является цветная реакция с хлоридом железа (III)  $\text{FeCl}_3$

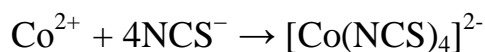


в щелочной среде комплекс разрушается.

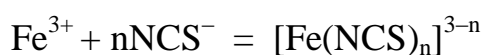
Маскировка ионов в растворе (устранение их мешающего действия).

Ионы, мешающие открытию других ионов, нередко можно связать в устойчивые комплексы, тем самым устранить их мешающее влияние. Например, обнаружение катиона кобальта (II) в присутствии железа (III).

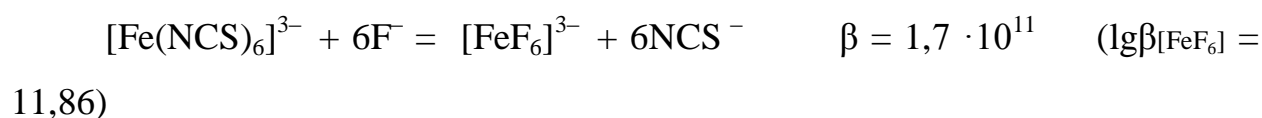
$\text{Co}^{2+}$  образует с тиоцианат ионом комплекс синего цвета  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$



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



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



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

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

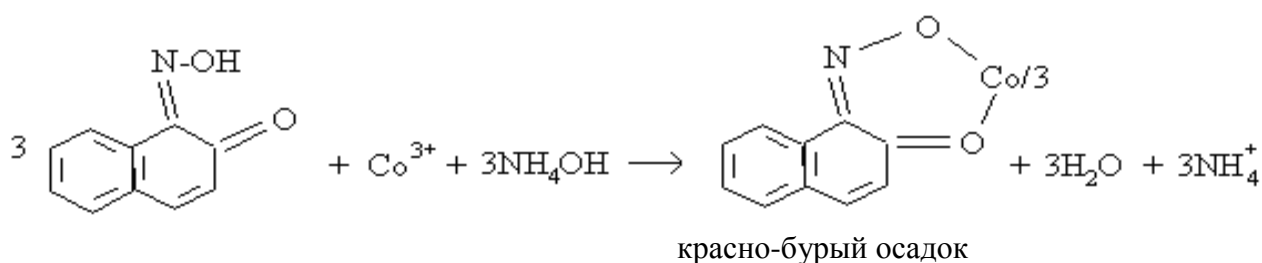
Реакции комплексообразования используются так же для изменения окисленно-восстановительных потенциалов редокс-систем, определения

катионов люминесцентным методом, а так же для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе.

## VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.

### Преимущество органических реагентов и область их использования

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



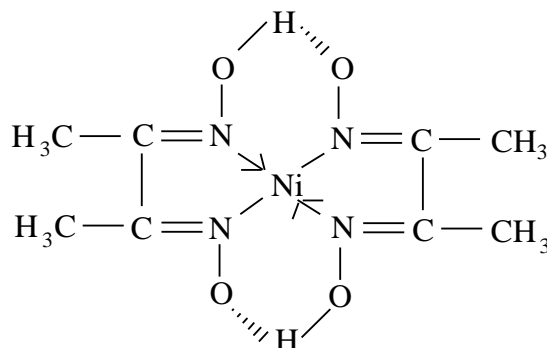
и И.И.Чугаев, описавший закономерности, способствующие развитию теоретических представлений о взаимодействии органических реагентов с неорганическими ионами. Значительный вклад в развитие данной отрасли также внесли такие ученые, как И.П.Алимарин, А.К.Бабко, Ю.А.Золотов, в том числе узбекские ученые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

Органические реагенты используются в различных областях химического анализа, позволяя ускорить и упростить его выполнение, повысить чувствительность, точность и избирательность аналитических реакций. Они имеют ряд преимуществ перед неорганическими реагентами, например, благодаря высокой чувствительности с их помощью можно определить ион из более разбавленных растворов, который невозможно определить другими методами. Многие из них являются специфическими

реагентами на неорганические ионы. Ценной является также способность органических реагентов реагировать на изменение реакции среды (pH). Все это привело к тому, что органические реагенты широко используют в аналитической химии.

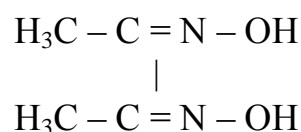
### Применение органических реагентов в анализе.

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

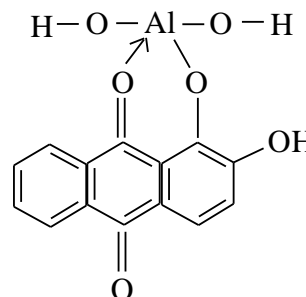


Диметилглиоксим для иона Ni (II):

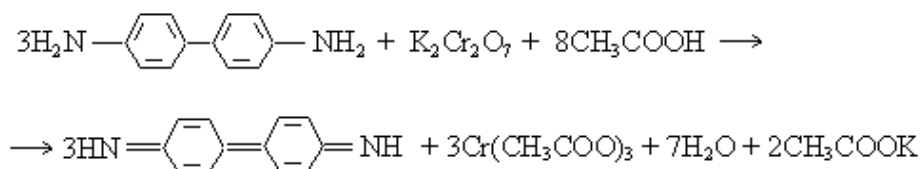
Предельное разбавление  $W=1:300000$  реакция высокочувствительная.



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



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



бензидиновая синь  $m=0,25$  мкг  $W=1:200000$  см<sup>3</sup>

### Требования к органическим реагентам, используемым в анализе:

Органические реагенты должны отвечать нижеследующим требованиям

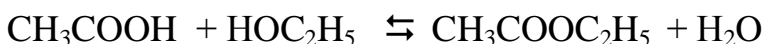
1. Образование комплексного соединения с очень низкой растворимостью.

2. Образующий комплекс должен иметь константу устойчивости  $\beta > 1 \cdot 10^{+8}$ .

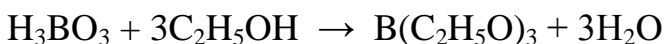
3. Органический реагент должен хорошо растворяться в воде.

**Специфические свойства некоторых органических веществ** также успешно используются в анализе.

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



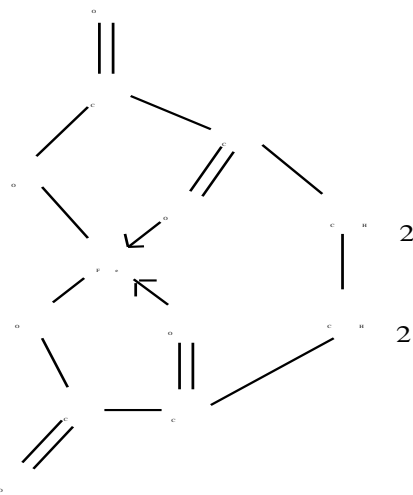
Борат ион обнаруживают зеленым пламенем борно-этилового эфира:



### Индикаторные свойства органических реагентов

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

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

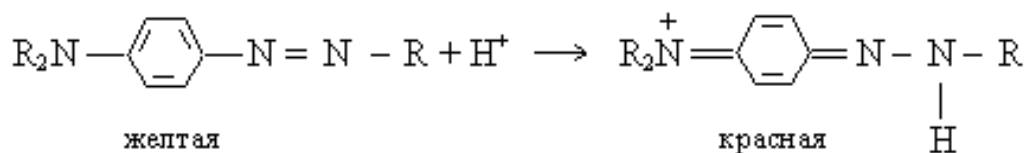


Ионы  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$ , маскированные тартрат ионом, не мешают обнаружению  $\text{Ni}(\text{II})$  реактивом Чугаева.

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

строения его молекулы.

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



### Основные понятия разделения и концентрирования веществ.

В аналитической химии часто вынуждены определять очень малые количества (следы) определяемого вещества. Обнаруживаемый минимум для большинства аналитических реакций обычно составляет  $m=10^{-3} - 10^{-4}$  мкг, часто приходится обнаруживать еще меньшие количества  $10^{-7} - 10^{-8}$  мкг. Следовательно, прежде чем определять столь малое количество, необходимо предварительно концентрировать анализируемый ион до значений определяемого минимума данной реакции. Поясним понятия концентрирования и разделения.

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

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

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

Предположим, что имеется очень разбавленный раствор NaCl. После упаривания данного раствора до минимального объема микроколичество

соли, находившееся в большом объеме, окажется в растворе с меньшей массой (объемом).

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

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

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

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

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

Коэффициент концентрирования означает кратность концентрирования.

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

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

### **Осаждение и соосаждение**

**Соосаждение** – одновременное осаждение растворимых (обычно) микрокомпонентов с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и

того же раствора путем образования смешанных кристаллов, из-за адсорбции, окклюзии (по русски – включения) или механического захвата посторонних ионов.

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

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

*Внутреннее* соосаждение – происходящее при захвате микрокомпонентов всей массой коллектора.

## **VIII. ЭКСТРАКЦИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.**

### **Экстракционное равновесие и факторы, влияющие на данное равновесие**

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

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



ческого растворителя.

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

### Основные понятия жидкостной экстракции

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

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

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

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

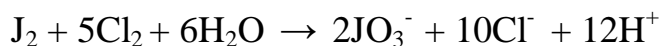
**Реэкстракция** – процесс обратного извлечения вещества из органической в водную фазу, то есть разделение иона путем экстракции с последующим получением водного раствора разделяемого иона. Реэкстракт – отделенная водная фаза, содержащая вещество, извлеченное из экстрагента.

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

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

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

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



красное                      бесцветное

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

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

В тоже время желтая окраска молекулярного брома в слое хлороформа, появившаяся при окислении бромид иона, не исчезает при действии избытка хлорной воды из-за следующего соотношения величин стандартных потенциалов:  $E^0\text{Br}_2 / 2\text{Br}^- = 1,07 < E^0\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1,36 < E^02\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2 = 1,52$

Это отличительное свойство анионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  используется для анализа их из сложной смеси анионов.

### **Закон распределения Нернста-Шилова.**

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

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

Этот закон был открыт Шиловым в 1890 г. и описан Нернстом в 1891 г.

Закон Нерста-Шилова справедлив, если природа вещества А в обеих фазах одинакова:

$$a_{\text{Аорг.}} = f_{\text{Аорг.}} \cdot C_{\text{Аорг.}}$$

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

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

Например: в водной фазе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
в органической:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \leftrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$  димер.

Общую концентрацию экстрагируемого вещества можно представить, как сумму концентраций в водной  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{водн.}} + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{водн.}}$  и органической фазе  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{орг.}} + [(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2]_{\text{орг.}}$

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

$$E = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{орг.}} + [(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2]_{\text{орг.}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{водн.}} + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{водн.}}}$$

или в общем виде для  $\text{A}_{\text{водн.}} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{орг.}}$   $E = \frac{\sum[\text{Аорг.}]}{\sum[\text{А водн.}]} \approx C_{\text{Аорг.}} / C_{\text{Аводн.}}$

В отличие от константы К в коэффициенте распределении учтено различие природы А в водной и органической фазе таким образом:

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

*Степень извлечения R* – это выраженное в процентах отношение суммарной массы экстрагированного вещества в органическую фазу к его

общей массе (количеству) в обоих жидких фазах, которое вычисляется по формуле:

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

Эффективность экстракционного разделения определяется величиной  $R$ .

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

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

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

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

Пример:  $E_A = 10^4$   $E_B = 10^{-1}$

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

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

### Факторы, влияющие на экстракцию

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

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

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

Из этой зависимости вытекают следующие выводы:

1. Чем больше число ( $n$ ) последующих экстракций, тем выше степень извлечения.

2. Чем больше объем органической фазы  $V_{\text{орг}}$  или, точнее, чем больше отношение объемов органической фазы к водной, тем выше степень извлечения.

3. Увеличение числа экстракции ( $n$ ) сильнее влияет на степень извлечения, чем увеличение объема экстрагента, обычно 5-6 кратная экстракция дает вполне хорошую степень извлечения.

4. pH водной фазы сильно влияет на коэффициент распределения, следовательно, очень важно подобрать оптимальную величину pH. На практике, варьируя (изменяя) величину pH, проводят дробное разделение катионов из их смеси.

## **IX. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ.**

### **Понятие о хроматографии**

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

отличительные признаки и возможности каждого из хроматографических методов анализа.

### **Классификация хроматографии.**

Хроматографические методы классифицируются по следующим трем основным признакам:

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

#### **Классификация по механизму разделения.**

**1. Адсорбционная хроматография** – основана на различной адсорбции компонентов разделяемой смеси. Пример 1. Через стеклянную трубку-колонку, наполненную адсорбентом (силикагелем), пропускают раствор, содержащий смесь ионов.

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

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

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

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

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

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

Концентрация вещества А в подвижной фазе в 9 раз больше, чем в неподвижной фазе. Концентрация В, наоборот, в неподвижной фазе в 10 раз больше, чем в подвижной фазе. Вещество А – лучше растворимое в подвижной фазе, продвигается по колонке быстрее, а вещество В удерживается в неподвижной фазе из-за маленькой величины его коэффициента распределения (примером может служить хроматография в тонких слоях). В распределенной хроматографии в качестве неподвижной фазы часто используют слой высококипящей жидкости, нанесенной на твердый носитель (сорбент). В качестве подвижной фазы элюента используют различные газы или растворители, не смешивающиеся с неподвижной жидкой фазой. Такое разделение используется в стационарных приборах – газо-жидкостных или современных жидкостно-жидкостных хроматографах.

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

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

**5. Гель хроматография** – (ситовая хроматография) основана на разделении смеси в зависимости от размеров молекул. Механизм разделения

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

**6. Ионнообменная хроматография** (вытеснительная) – основана на обратимом обмене ионов анализируемой смеси с ионогенными группами сорбента. *Сорбенты, способные к ионному обмену, называются ионитами.* Иониты разделяются на катиониты и аниониты, в которых анионы вещества обмениваются на гидроксильную группу.

**Классификация хроматографических методов по технике эксперимента.**

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

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

#### **Плоскостная**

##### ***Бумажная***

##### ***Тонкослойная***

1. Восходящая

а) с закрепленным слоем сорбента

б) незакрепленным слоем сорбента

2. Нисходящая

1) Одномерный

3. Радиальная

2) Двумерный

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



Горизонтальную или радиальную.

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

**Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.** В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фазы хроматографические методы разделяются на 4 основные вида:

Таблица № 7

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

ГАХ и ГЖХ выполняются на стационарных приборах, с которыми ознакомим вас в конце следующего семестра. ТСХ, ионнообменная, осадительная и пиковая хроматография, в которых происходит адсорбция компонентов смеси из подвижной жидкой фазы (элюента) в неподвижную твердую фазу (сорбента), являются примерами жидкостно-адсорбционной хроматографии. В ЖАХ через колонку, наполненную твердым сорбентом, под давлением пропускают подвижную жидкую фазу. При внесении пробы смеси в поток жидкого носителя в хроматографической колонке происходит процесс многократного

перераспределения разделяемых веществ между подвижной (жидкой) и неподвижной твердыми фазами. Вещество (А), имеющее большое сродство к подвижной фазе, выходит из колонки (беговой дорожки) первым, а вещество (В), имеющее большее сродство к сорбенту, задерживаются (а в случае колоночной хроматографии при непрерывном пропускании элюента выходит из колонки значительно позже первого вещества (А)), таким образом происходит четкое разделение смеси вещества А и В на компоненты А и В.

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

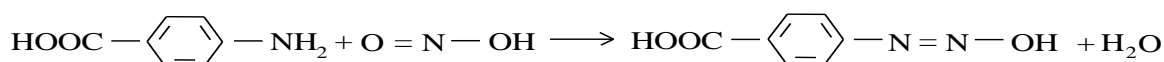
### **Хроматография в тонких слоях**

Главное преимущество хроматографических методов заключается в экспрессности (то есть быстроте). Наиболее употребительным и простым по выполнению метод бумажной и тонкослойной хроматографии. Тонкослойная

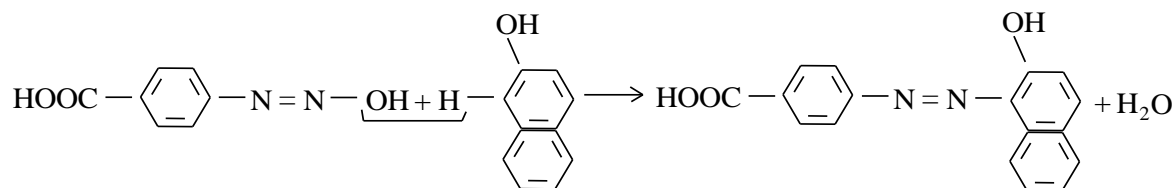
хроматография (ТСХ) относится к элюентной хроматографии. В ней используют готовые пластинки на фольге, или наносят тонкий слой неподвижной фазы на стеклянные пластинки. Нанесение адсорбента проводят двумя способами: 1) на пластинку насыпают сухой сорбент (порошок оксида алюминия, крахмала или силикагеля)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

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

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



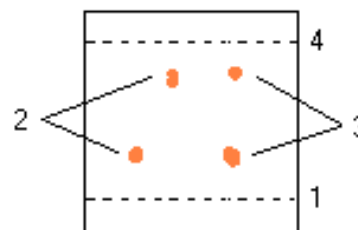
а затем опрыскивают раствором №2 (смесь 0,5% карбоната натрия и 0,1% β-нафтола), при котором проявляются пятна оранжевого цвета вследствие образования азокрасителей.



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

Тонкослойная хроматография.

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



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

При идентичности определяемого вещества "свидетелю" это отношение равняется единице. В указанном на рисунке примере величины компонентов смеси (3) совпадает с величинами  $R_f$  метчиков "свидетелей" орто- ( $R_f = 0,9$ ) и мета- ( $R_f = 0,2$ ) изомеров аминобензойной кислоты. Следовательно,

анализированная смесь состоит из орто- и мета- изомеров аминокислоты. Иногда при сложном составе пробы не удается разделить ее с помощью одного растворителя, тогда применяют двумерную хроматографию. В угол квадратного листа хроматографической пластинки наносят раствор пробы и хроматографируют сначала в одном элюенте, затем, повернув хроматограмму на  $90^{\circ}$ , в другом направлении. Первый элюент производит предварительное разделение компоненты пробы, второй – окончательное (рис. 5) Двумерная хроматография в тонких слоях.

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

комплексообразующие реактивы раствора дитизона ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ )

8-оксихинолина ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Hg}$ ) для анионов – растворы основных красителей. Для повышения чувствительности обнаружения хроматограммы после опрыскивания выдерживают в парах аммиака и просматривают как в видимом, так и в ультрафиолетовом свете. Многие комплексы металлов с 8-оксихинолином, дитизоном обладают люминисцентным свечением в УФ свете. Пример, при разделении смеси катионов в элюентном 0,4% в ацетоне с добавкой 0,5% раствора ацетил ацетона. Высота подъема пятен от соответствующих катионов уменьшается в ряду: элюент 0,4%  $\text{HCl}$  в ацетоне:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Al}$

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

## **Х. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.**

### **Цель и задачи количественного анализа**

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

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

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

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

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

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

### **Основные принципы количественных определений (классификация)**

Выделены три основных принципа количественных определений:

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

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

III. Измерение физических свойств определяемых веществ или продуктов их химической реакции: плотность, цвет и глубина окраски,

электропроводность и т.д.) Интенсивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества (Инструментальные методы анализа).

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

### **Условия проведения и требования к реакциям количественного анализа.**

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

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

2. Правильно выполнены все аналитические процедуры.

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

1. Реакция должна быть стехиометричной и протекать до конца. (Например, нельзя определить гравиметрически ион калия винной кислотой, т.к. растворимость гидротартрата калия 3,4 г/л  $\text{BaSO}_4$  можно определить гравиметрически, т.к. растворимость  $\text{BaSO}_4$   $1 \cdot 10^{-5}$  г/л,) а для этого ПР образующего осадка должна наименьшей.

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

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



4. Растворы реагентов должны иметь точную концентрацию, а для это-го:

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

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

с) Легко очищаться кристаллизацией.

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

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

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

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

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

При количественном определении возможны следующие ошибки.

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

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

## Гравиметрический анализ

**Классификация и сущность гравиметрического анализа.** По способу получения продукта реакции гравиметрические методы делятся на:

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

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

3) Термогравиметрические – измерение массы образца при термическом воздействии. Основная операция гравиметрического анализа – точное взвешивание на аналитических весах. Таким образом, сущность гравиметрического анализа сводится к точному взвешиванию продукта реакции и расчету по нему количества определяемого вещества.

### **Основы гравиметрического анализа.**

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

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



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

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

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

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

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

где, В – масса золы, А – навеска.

**II тип, метод отгонки.** а) В косвенном методе отгонки определяемую составную часть (например, воду из кристаллогидратов) количественно удаляют из анализируемого вещества, а остаток взвешивают, то есть взвешивают массу остатка после отгона летучих веществ.

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

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

Решение:  $m_1 = 2,1820$  г.;  $m_2 = 1,9455$  г.;  $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 - m_2 = 0,2365$  г.

$$\% \text{ H}_2\text{O} = (m_1 - m_2) * 100 / m_1 = 0,2365 * 100 / 2,1820 = 10,83\%$$

где,  $m_1$  – навеска кристаллогидрата;

$m_2$  – вес безводной соли после высушивания до постоянной массы.

б) В прямом методе отгонки – определяемое вещество отгоняют, отгоняемые газы поглощают поглотителями (адсорбентами) и взвешивают поглотитель до и после анализа. По прибавке в массе поглотителя ( $m_1 - m_2$ ) определяют количество отгона летучего вещества. Пример для определения процентного содержания углерода и водорода в органических соединениях точную навеску образца сжигают в потоке воздуха, очищенного от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Продукты сжигания, те пары  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  пропускают через U образные трубки с поглотителями кристаллической щелочи и без водного хлорида кальция. Массы трубок увеличиваются пропорционально количеству поглощенных паров воды углекислого газа.

Задача рассчитать % С и %, Н если из навески 0,5 г выделился.

$m_2 - m_1 = 0,88$  г углекислого газа и  $(m_2 - m_1) \text{ CaCl}_2 = 0,18$  г воды

1)  $44 (\text{CO}_2) \rightarrow 12 \text{ г (C)}$

2) 0,5 г навеска  $\rightarrow 100\%$

$0,88 \text{ г} \rightarrow X (\text{C}) = m_{\text{C}}$

$0,24 \text{ г}$  углерода  $\rightarrow \% \text{ C}$

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

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

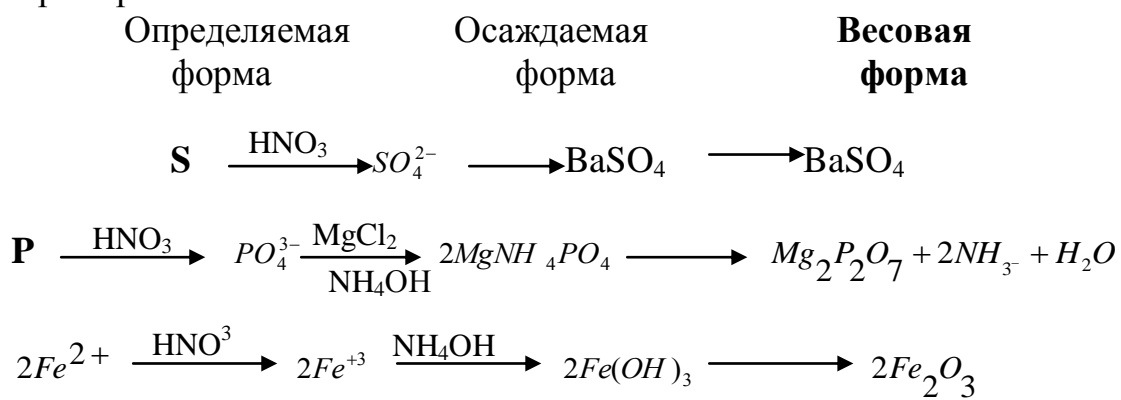
$$\% \text{ C} = \frac{(m_2 - m_1) M_{\text{A}} \cdot 100}{M_{\text{B}} \cdot a}$$

Объединив обе пропорции, где  $(m_2 - m_1)$  – масса поглощенного газа.  $M_{\text{A}}$  – мол. масса анализируемого вещества.  $M_{\text{B}}$  – весовой формы, т.е углекислого газа, а – навеска, взятая для анализа.

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

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

Примеры:



Определение III типа весовых определений: Определяемую составную часть (S, P, Fe ит т.д.) количественно превращают химическим способом в такое химическое соединение, в виде которого оно может быть взвешено. В методах осаждения расчет количественного содержания определяемого

элемента проводят по массе полученного осадка. Гравиметрический анализ по методу осаждения состоит из следующих *последовательных* операций:

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

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

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

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

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

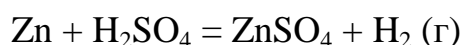
где, m и n – стехиометрические коэффициенты. **Расчетная формула оптимальной массы** определяемого элемента для получения весовой формы массой (в)  $a = v \cdot f$ . Если навеска содержит всего лишь несколько процентов определяемого элемента навеску - a - вычисляют по общей формуле.

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

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

3. *Растворение навески.* Выбирают легко летучий растворитель.

Количество растворителя в миллиметрах рассчитывается на основании химического уравнения по формуле



$$V_p = \frac{1,5 \cdot a \cdot m M_p \cdot 100}{n M_A \cdot \rho \cdot \%}$$

где,  $V_p$  – объем растворителя в мл.

$a$  – навеска образца, растворимая в объеме,

$M_p$  – молярная масса растворителя,

$M_d$  – молярная масса растворяемого вещества,

$\%$  – процентная концентрация растворителя,

$\rho$  – плотность растворителя.

4. *Осаждение.* Используют летучие осадители

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

Рассчитать объем 49%  $\text{HNO}_3$   $\rho=1.31$ , необходимый для растворения 10 г серебряной монеты.

где,  $V$  – объем осадителя в мл.

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

$a$  – навеска образца

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

Решить задачу и доказать необходимость 1,5 избытка осадителя.

**а) Требования, предъявляемые к осадителю:**

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

Пример ПР:  $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$

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

2. Следы осадителя должны хорошо отмываться.

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

**б) Требования к осаждаемой форме.**

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

2. Осадок должен быть крупнокристаллическим.

3. Осадок должен легко переводиться в весовую форму.

**в) Требования, предъявляемые к весовой форме.**

1. Весовая форма должна отвечать точной формуле.

2. Должна быть устойчива к действиям атмосферы и нагреву при высоких температурах.

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

**5. Фильтрование и промывание осадка.**

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

Для ускорения фильтрования сначала пропускают через фильтр маточный раствор, затем в стакане декантируют осадок небольшими порциями растворителя  $\text{H}_2\text{O}$  и полностью переносят на фильтр. Малорастворимые осадки, типа  $\text{BaSO}_4$  можно промывать горячей водой. Если осадок частично растворим, например  $\text{PbSO}_4$ , его промывают разбавленным раствором соляной кислоты. Докажем необходимость 3-кратного промывания. Пусть в 100 мл раствора с осадком имеется 10 г примеси.

1) После фильтрования 1 мл. раствора удерживается на фильтре с осадком  $x$  гр примеси.

Примеси            100 мл раствора – 10 гр примеси

1 мл раствора – x

0,1 г примеси остался на фильтре.

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

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

то в оставшейся 1 мл \_\_\_\_\_ x<sub>1</sub>

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

### **6. Высушивание и прокаливание.**

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

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

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

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

в навеске весовой формы (b)

Процентное содержание определяемого вещества

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

### **Преимущества и недостатки метода гравиметрии**

Метод считается самым точным. Точность гравиметрических определений составляет 0,01-0,005%. Поэтому в ряде случаев метод считается арбитражным при определении спорных результатов по другим методам.



Основным недостатком метода является трудоемкость операции гравиметрии, на проведение которой требуются много времени.

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

## **XI. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА.**

### **Осадки. Свойства и виды осадков.**

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

### **Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств.**

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

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

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

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

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

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

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

Чтобы анализ был точным и прошел быстрее, необходимо полное осаждение вещества в виде крупных кристаллов или же получение плотного аморфного осадка. В этих случаях осаждение и фильтрация проходит быстро и осадок легко промывается. Если же осадок получается мелкокристаллическим или имеет рыхлую аморфную структуру, он медленно оседает, забивает поры фильтра и с трудом промывается. Растворимость веществ в значительной степени определяется полярностью их молекул и молекул растворителя. По принципу подобное растворимо в подобном, полярные молекулы, хорошо растворимы в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью, то есть молекулы которых полярны (растворимость солей, щелочей, кислот, спиртов в воде). Вещества, молекулы которых не имеют полярности (углеводороды), хорошо растворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (четырёххлористый углерод, бензол, сероуглерод и тогдалсе).

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

### **Условия получения кристаллических и аморфных осадков**

Процесс осаждения кристаллических осадков складывается из образования центров кристаллизации наращивания массы кристаллов. Для ускорения и облегчения кристаллизации в раствор вносят затравку – небольшое количество частиц осадка или протирают стекло палочкой (при этом сольватированные ионы десольватируются и образуют ассоциаты – центры кристаллизации). Важную роль при осаждении играет количество образовавшихся центров кристаллизации. Если их много, образуется много мелких кристаллов, если их мало, кристаллы вырастают в небольшом количестве, но крупные. Количество центров кристаллизации зависит от пересыщения раствора. Более пересыщенные растворы дают быстрое образование большого количества центров кристаллизации, из которых нарастает осадок с мелкими кристаллами. На процесс образования осадков существенное влияние оказывают многие

факторы: повышение температуры увеличивает растворимость вещества, раствор пересыщается за счет растворения прежде всего мелких кристаллов, что приводит к увеличению размера кристаллов. Поэтому кристаллические осадки получают из подогретых растворов. При постепенном охлаждении такого подогретого раствора происходит постепенное наращивание массы кристаллов.

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

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

### **Соосаждение. Виды соосаждений.**

Сущность соосаждения была рассмотрена в лекции №9 как один из способов концентрирования веществ. Не следует путать совместное осаждение (соосаждение) с последующим (дробным) осаждением, при котором разные катионы последовательно выпадают в осадок одним и тем же осадителем в

соответствии с их величинами произведения растворимости, пример: сульфаты бария, стронция и кальция. Загрязнение осадка происходит в силу соосаждения, которое может быть поверхностным – *адсорбционное* или внутреннее – *окклюзия и изоморфизм*. При окклюзии примесь внедряется между узлами кристаллической решетки в дефектные полости и дислокации. Изоморфное соосаждения происходит при замещении осаждаемого иона в узлах кристаллической решетки его осадка посторонним катионом, радиус которого соизмерим с радиусом осаждаемого иона. Процессы соосаждения могут сильно мешать процессу анализа, нарушая эквивалентность образования осадков. Избавится от явления соосаждения можно несколькими путями:

1) промыть осадок раствором осадителя (при этом отмываются поверхностно-адсорбционные ионы)

2) перекристаллизация осадка позволяет избавиться от окклюзионных загрязнений.

3) соосаждение чаще всего происходит при образовании аморфных осадков с большой поверхностью.

### **Роль коллоидных растворов в химическом анализе.**

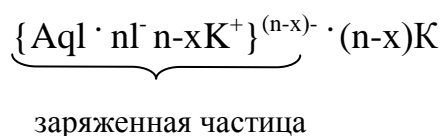
Процесс осаждения очень часто осложняется образованием коллоидных растворов. В результате их образования соответствующие малорастворимые вещества (например, сульфиды) не могут быть отделены от раствора ни центрифугированием, ни фильтрованием и цель всей операции разделения ионов оказывается не достигнутой.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

Что из себя представляют коллоидные растворы? Если мельчайшие частицы вещества распределить в каком-либо другом веществе, образуется дисперсная система, совокупность разделенных частиц называют дисперсной фазой, а вещество, в котором они распределены – дисперсной средой. Дисперсные системы различают между собой прежде всего степенью дисперсности, то

есть размером частиц, чем мельче частицы, тем большей считается степень дисперсности и наоборот. По степени дисперсности различают:

	размер частиц в нм
1. Истинные растворы	1 нм
2. Коллоидные р-ры	от 1 нм до 100 нм
3. Суспензии (глинистые р-ры)	100 нм
4. Эмульсии (молоко)	100 нм

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



### Коагуляция и пептизация.

Если к коллоидному раствору (золю) добавим небольшое количество сильного электролита, то в результате сжатия диффузного слоя частицы золя разряжаются и соединяются в крупные агрегаты. Процесс разряжения коллоидных частиц слипанием их в крупные частицы называется *коагуляцией*, а процесс выпадения разряженных коллоидных частиц в осадок называется *седиментацией*. При промывании таких осадков дистиллированной водой отмывается диффузный слой против ионов и частицы снова становятся

заряженными, а одноименно заряженные частицы взаимодействуют и осадок снова переходит в раствор с образованием коллоидного раствора. Такой процесс растворения осадка с образованием коллоидного раствора называется *пептизацией*. Поскольку коллоидные растворы препятствуют наиболее полному осаждению анализируемого катиона при анализе методами осаждения, принимают меры, предотвращающие образование коллоидного раствора.

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

## **ХII. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.**

### **Ошибки, правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа**

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

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

Правильность часто называют абсолютной или систематической ошибкой.

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

*Воспроизводимость* – характеризует отклонение отдельных измерений от их средно арифметического значения.

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

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

Абсолютная ошибка = опытная величина – теоретическая величина

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

Относительные ошибки выражают в процентах от результата анализа контрольного образца.

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

### **Причины возникновения ошибок количественных определений и их устранение**

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

*Ошибки измерений.* Применяемые в анализе аналитические весы и мерная посуда имеют погрешности. Например, весы обычно имеют точность до



четвертого знака после занятой, мерная посуда – пипетки, бюретки, цилиндры, мерные колбы также имеют погрешность в несколько десятых или сотых долей кубического сантиметра. Поэтому перед проведением анализа рекомендуется определить точность аналитических весов и откалибровать мерную посуду. На точность анализа сильно влияет масса навески вещества и измеряемый объем раствора.

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

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

## Статистическое отклонение результатов анализа от средней величины и их математическая обработка

Результаты повторных опытов  $X_i$  до  $X_n$  могут отличаться друг от друга вследствие вышеуказанных причин. Если результаты многократных, повторных опытов  $X$  отложить по абсциссе, а по ординате нанести число повторений результатов (то есть вероятность  $\phi$ ) получается кривая, называемая кривой Гаусса, указывающая вероятность распределений результатов измерений, которые соответствуют истинной величине. Если проведено небольшое количество измерений (опытов), они случайно могут попасть на разные участки кривой Гаусса, при которой среднее значение может отличаться от истинного. Например, среднее арифметическое из 4 – х величин, но оно не равно истинному.

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

**Вычисление доверительного интервала средней величины (адекватность).** Результаты 5-6 параллельных измерений или определений записывают в колонку.

**Таблица № 8.**

№	$X_i$	$\bar{X} = \frac{\sum x}{n}$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}$	$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$t_2 \cdot S_x$	$t_2 \cdot S_x$ в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	98,10	588,89 6 =98,15	-0,05	0,0025	$\sqrt{\frac{0,0229}{6-1}}$ =0,0026	$\frac{6,7610}{\sqrt{6}}$ =0,0276	0,071	0,072
2	98,15		-0,00	0,0000				
3	98,22		-0,08	0,0049				
4	98,08		-0,07	0,0049				
5	98,10		-0,05	0,0025				
6	98,24		-0,09	0,0081				
Всего	588,89			0,0229				

Содержание колонок таблицы для статической обработки.

1) Номера параллельных опытов.

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

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

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

5) Квадраты отклонений величин от средне арифметической.

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

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

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

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

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

Следовательно, интервал на величину

$+ 0,071$  ед.  $98,15 \pm 0,071$

9).Выражение доверительного интервала в процентах

$$\begin{array}{l} 98,15 - 100\% \\ 0,071 - x\% \end{array} \quad t_2 \cdot S_x \text{ в процентах} \quad X\% = \frac{0,071}{98,15} = 0,072\%$$

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

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

### ХИИ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

#### Сущность и классификация титриметрического анализа

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

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



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

*Титриметрический или объемный метод – это метод количественного анализа, в котором необходимо точное измерение объемов*

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

Сущность титриметрического метода состоит в определении количества вещества в растворе посредством точного измерения объемов стехиометрически (эквивалентно реагирующих растворов, причем концентрация одного из них известна). *Раствор с точной концентрацией называют титрантом. Раствор определяемого вещества называют титруемым раствором.* Сущность основного приема титрического анализа титрования заключается в том, что к определяемому веществу титруемого раствора, то есть титранту, добавляют небольшими порциями раствор титранта при перемешивании, до достижения точки эквивалентности.

Титрование – процесс постепенного контролируемого приливания раствора с точно известной концентрацией к определенному объему раствора определяемого вещества. При этом точку эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов химического или инструментального типа. Любой метод титриметрического анализа сводится к проведению химической реакции смешиванием растворов реагирующих веществ. Один из растворов содержит вещество неизвестной концентрации и представляет собой анализируемый или титрируемый раствор. Второй раствор содержит реагент, концентрация которого известна с большой точностью и называется титрантом (вторичными стандартными или рабочими растворами). Концентрацию титрантов устанавливают с помощью специальных веществ, обладающих подходящими химическими свойствами, постоянством состава, устойчивостью и называемых стандартными (первичными стандартами или установочными веществами).

*Точка эквивалентности – это такой момент титрования, когда к титруемому раствору прибавлено равноценное (эквивалентное) количества*

*титранта*. Т.Э. обнаруживают по различным признакам, чаще всего по изменению окраски раствора индикатора.

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

Химическая реакция может быть применена в титриметрическом анализе только при наличии способов фиксирования точки эквивалентности. Другим условием является достаточная полнота протекания реакции, т.е. практическое отсутствие обратимости, большая величина константы равновесия. Химическая реакция между рабочим и анализируемым (титруемым) раствором не должна сопровождаться никакими побочными реакциями. Для титриметрического анализа можно применять только те реакции, которые протекают с достаточной скоростью. Вещество, содержащееся в одной капле добавленного раствора, должно вступить в реакцию за время, необходимое для переливания этой капли с остальным раствором, т.е. за 1-3 с.

**Чувствительность и точность метода:** Титриметрическим методом можно определить содержание веществ выше 1%. Точность титриметрического метода уступает гравиметрическому и составляет 0,2%. Однако при правильной работе разница между результатами гравиметрического и титриметрического анализа не велика. Поэтому, учитывая простоту, методы титриметрии применяются больше, чем гравиметрические. Можно выделить 3 существенных отличия методов титриметрии и гравиметрии.

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

**Классификация титриметрических методов анализа.** По типу применяемой реакции методы титриметрии делятся на 3 группы:

кислотно-основные методы нейтрализации	окислительно-восстановительные	осаждения и комплексообразования
--	--------------------------------	----------------------------------

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

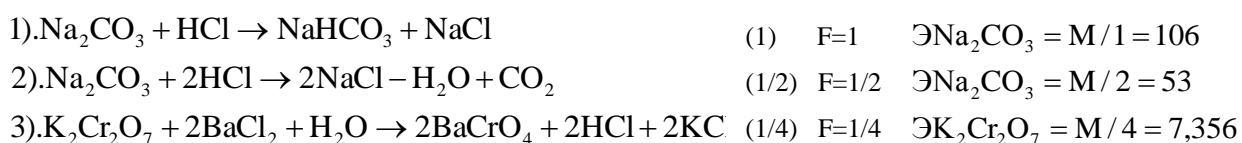
#### **Требования к реакциям, применяемым в титриметрии.**

1. Реакция между титрантом и титруемым веществом должна протекать с большой скоростью.
2. Реакция титрования должна протекать количественно, полно, до конца, то есть она должна быть практически не обратимой, с константой равновесия не менее  $10^{+8}$ .
3. При титровании не должны протекать побочные реакции.
4. Посторонние вещества должны отсутствовать или они не должны взаимодействовать с титрантом.
5. Для определения конца титрования необходимо иметь подходящий индикатор.

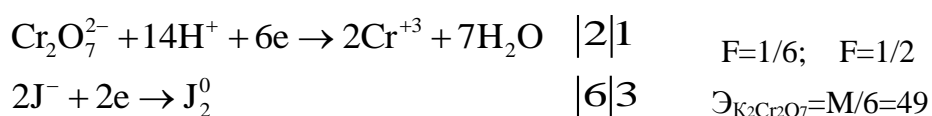
## Приготовление рабочих растворов титрантов и их стандартизация.

В аналитической химии концентрацию титрантов обычно выражают в молярных концентрациях эквивалента. Молярная концентрация эквивалента, как вам известно, это грамм эквивалента вещества, растворенный в 1 дм<sup>3</sup>. Следовательно, нужно иметь четкое представление о самом грамм эквиваленте.

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



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



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

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



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

1. Титр раствора рассчитывают по формуле:  $T = \frac{a}{W} \text{ г/см}^3$

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

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

$$a = \frac{\text{Э} \cdot N \cdot W}{1000}$$

$a$  – масса вещества;  $N$  – нормальность раствора  
 $w$  – объем колбы;  $\text{Э}$  – грамм-эквивалент

3. Расчет нормальности раствора по точной навеске:  $N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\text{Э} \cdot W}$

г·экв

$m_1$  – масса стаканчика с веществом;  $m_2$  – масса стаканчика с оставшимися следами вещества после высыпания через воронку в колбу объемом  $W \text{ см}^3$ ;  $m_1 - m_2$  – аналитическая масса навески, растворенная в мерной колбе объемом  $W$ .

4. Расчет титра из нормальности  $T = \frac{\text{Э} \cdot N}{1000} \text{ г/см}^3$  или из навески  $T = \frac{a}{W}$

5. Нормировочный коэффициент  $K = \frac{N_{\text{истинное}}}{N_{\text{теоретическое}}}$   $N_{\text{истинное}} = K \cdot N_{\text{теор}} = K \cdot 0,1$

Стандартные и рабочие растворы – это титранты с точными титрами, Готовить растворы стандартов по точной навеске можно только в тех случаях, когда это стандартные вещество отвечает следующим требованиям:

### **Требования, предъявляемые к стандартным веществам.**

Вещество, используемое в качестве стандарта, должно быть:

1. Химически чистым и состав его должен соответствовать химической формуле.
2. Устойчивым на воздуха и не поглощать влагу или углекислый газ из атмосферы.

3. Иметь возможно большую молярную массу.

4. Легко растворимым в воде.

**Приготовление стандартного раствора.** *Вывод формулы расчета навески* Рассчитать навеску дигидрата щавелевой кислоты для приготовления  $200\text{см}^3$   $G/2 = 0,1$  н стандартного раствора.

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126 \text{ а.е} \quad M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126}{2} = 63$$

В  $1000$  мл  $0,1$  н раствора имеется  $0,1 \cdot 63$  (N.Э) грамм вещества для  $200$  мл - а гр.

$$1000\text{см}^3 \rightarrow 0,1 \cdot 63\text{г} \quad a = \frac{\text{Э} \cdot W \cdot N}{1000} = \frac{63 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 1,26\text{г}$$

$$200\text{см}^3 \rightarrow a \cdot \text{гр}$$

Взвесив на технических весах  $1,26$  г дигидрата щавелевой кислоты и уточнив ее вес на аналитических весах, навеску переносят в мерную колбу объемом  $200$  см, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и добавляют воду до мениска мерной колбы. Часто для приготовления растворов стандартов используют *фиксаналы*.

Фиксанал – это ампула с точным количеством вещества. Растворив содержимое ампулы в мерной колбе емкостью  $1$  литр, получают раствор точной нормальности, указанной на этикетке фиксанала. Рабочие растворы, не отвечающие требованиям стандарта, готовятся следующим образом. Сначала готовят раствор приближенной концентрации, а затем его точную нормальность *устанавливают (стандартизируют)* его титрованием стандарт-ным раствором.

### Кислотно-основное титрование

Основано на реакции нейтрализации.  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  или  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (ион гидроксония).

В зависимости от применяемого метода нейтрализации титрант классифицируется:

1. Ацидаметрия: титрантом являются растворы кислот.
2. Алкалиметрия: титрантом являются растворы щелочей.

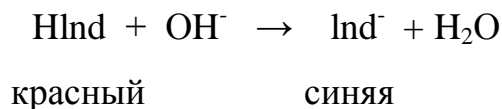
Поскольку серная или соляная кислоты не отвечает требованиям стандарта, в ацидиметрическом титровании растворы этих кислот стандартизируют раствором кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Безводную соду для приготовления стандартного раствора нельзя применить, так как в процессе взвешивания она поглощает влагу из атмосферы и следовательно изменяется ее состав. Рабочие растворы щелочи для алкалиметрии так же нельзя приготовить по точной навеске, т.к. они сильно поглощают влагу и углекислый газ из атмосферы при взвешивании и не отвечают требованиям стандарта. Поэтому раствор щелочи готовится приближенной концентрации, а затем стандартизируется раствором дигидрата щавелевой кислоты, отвечающей требованиям стандарта.

	Титранты	Стандарты	Индикаторы
Алкалиметрия	Растворы щелочей	Дигидрат щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Метилоранж фенолфталеин
Ацидиметрия	Растворы кислот	Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Метилоранж, фенолфталеин

### Индикаторы кислотно-основного титрования.

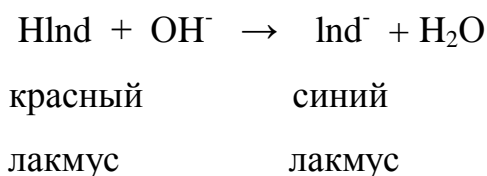
В реакциях нейтрализации, как вам известно, не происходит изменение окраски раствора. Для установления точки эквивалентности применяют индикаторы. *Вещества, способные изменить свою окраску в узком интервале рН, называются индикаторами кислотно-основного титрования.* К ним относятся лакмус, фенолфталеин, метилоранж и многие другие. Интервал рН изменения окраски зависит от природы реагирующих веществ. *Индикаторы метода нейтрализации представляют собой слабые органические кислоты и основания, протонированные (неионизованные) и депротонированные (ионизованные) формы которых имеют различную окраску.* Пример,

неионизованная молекула лакмуса имеет красную, а ионизованная синюю окраску.




Обе формы имеют окраску, такие индикаторы называют двухцветными, Если одна из форм индикатора не имеют окраску, ее называют одноцветной. Например, фенолфталеин, который в кислой среде бесцветен, в щелочной среде имеет красную окраску. Существует две взаимодополняющие теории объясняющие изменение окраски индикатора.

**Теория индикаторов** 1) Согласно *ионной теории*, ионизованная и неионизованная формы индикатора имеют различный цвет

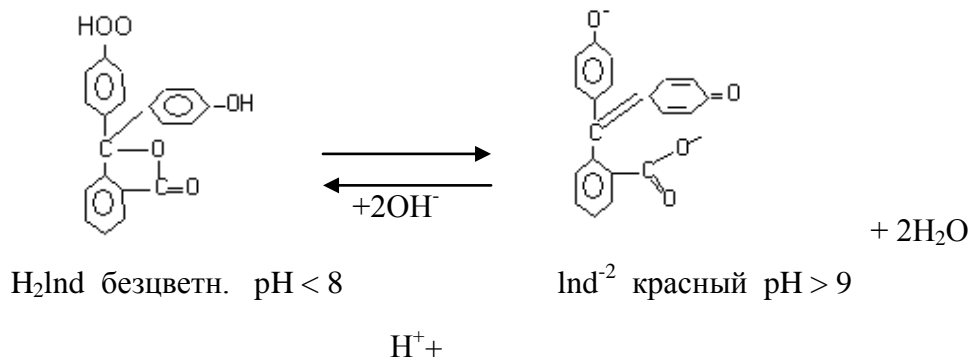


2) Согласно *хромофорной теории*, при изменении pH среды происходит изменение строения молекулы индикатора, связанное с появлением или изменением хромофорных групп.

Хромофоры (обуславливающие окраску)	Ауксохромы (усиливающие окраску)
 <p>- хиноидная группа</p> <p><math>O = N - N &lt;</math> - <i>N</i> окисная группа</p> <p><math>H - O - N &lt;</math> - гидросамовая группа</p> <p>- <math>N = N</math> - - азо группа</p> <p><math>= N - NH</math> - - гидразо группа</p>	<p>- <math>\text{NH}_2</math>, - <math>\text{NR}_3</math> группа</p> <p>- <math>\text{OCH}_3</math></p> <p>и т.д.</p>

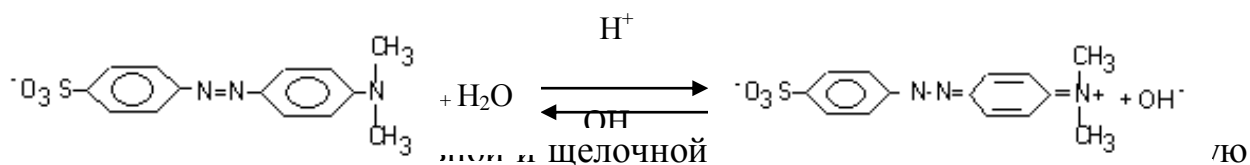
В настоящее время обе эти теории объединены в одну *ионно-хромофорную теорию* и изменение окраски индикаторов объясняется с позиции *протолитической теории*. Рассмотрим подробно два наиболее типичных представителя индикаторов реакции нейтрализации.

1) *Фенолфталеин* является представителем *3-фенилметановых индикаторов*

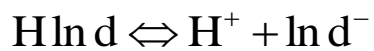


Фенолфталеин – порошок белого цвета. В качестве индикатора используют его 0,1% раствор в 50 % спирте.

2) *Метилоранж* – является представителем индикаторов *группы азо соединений*

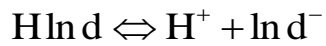


азо-форму желтой окраски. В кислой среде м.о. протонируется, образуя хромофор хиनाидного типа красной окраски. С изменением в растворе концентрации ионов водорода равновесие:



**смещается в ту или другую сторону.**

**Интервал pH перехода окраски индикаторов.** *Интервал значений pH, при котором индикатор изменяет свою окраску, называется **интервалом перехода окраски индикатора**.* Каждый индикатор имеет свой интервал pH перехода окраски, который связан с величиной константы его диссоциации.



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{ln d}^-]}{[\text{Hln d}]}$$

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

умножив обе части на -1, получим

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

или  $\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$

Вблизи точки эквивалентности среда становится слабо кислой, все еще будет преобладать протонированная, то есть неионизованная форма (HInd) больше 90% (Ind) меньше 10% составляет ионизованная форма Ind<sup>-</sup>.

Следовательно, неионизованная форма существует до  $pH = pK - \lg \frac{10}{90} = pK - \lg 10^{-1} = pK + 1$  таким образом,  $pH = pK_{\text{Ind}} \pm 1$ .

Окраску ионизированной формы мы воспринимаем только лишь при ее 10 кратном избытке, то есть при (Ind<sup>-</sup>) больше 90% и (HInd) меньше 10%. Следовательно, ионизованная форма существует при

$$pH = pK - \lg \frac{90}{10} = pK - \lg 10 \text{ или } pK - 1.$$

Таким образом, **изменение окраски индикатора происходит в интервале  $\Delta pH = pK \pm 1$** . По этой формуле можно вычислить интервал перехода любого индикатора, зная его константу диссоциации.

Метилоранж  $K=10$   $pK=4$ .  $pH=4 \pm 1$  красн < 3 pH 5 < желтый,  $pT=4$

Фенолфталеин  $K=10$   $pK=9$   $pH=9 \pm 1$  безцвет < 8 pH 10 < красная,  $pT=9$

Величина pH, равная константе индикатора, при которой концентрации обеих форм индикаторов равны, называется **показателем титрования индикатора**.  $pT$  для фенолфталеина = 9,  $pT$  для метилоранжа = 4.

### Кривые кислотно-основного титрования

При проведении титрования возникает необходимость решения следующих вопросов:

1. Возможно ли провести определение вещества титриметрическим методом?

2. Если возможно, то какой индикатор подходит для определения точки эквивалентности титрования?

Ответ на эти вопросы можно получить с помощью построения кривых кислотно-основного титрования. В процессе титрования происходит

непрерывное изменение концентрации водородных ионов, соответственно рН раствора.

Кривые кислотно-основного титрования – это графическое изображение изменения рН раствора при постепенном прибавлении титранта к титруемому раствору. Построение кривых титрования необходимо для правильного выбора индикатора. В зависимости от титранта и титруемого вещества различают 3 вида кислотно-основного титрования:

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием.



титруемое вещество      титрант

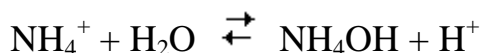
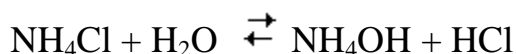
Образующаяся соль не гидролизуется, поэтому в точке эквивалентности среда нейтральная рН=7.

2. Титрование слабого основания сильной кислотой:



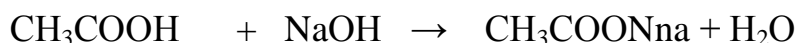
титруемое вещество      титрант

Образующаяся соль частично гидролизуется



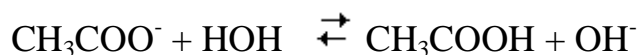
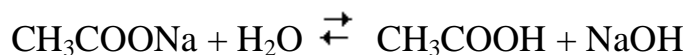
Среда слабо кислая, рН < меньше семи.

3. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



титруемое вещество      титрант

Образующаяся соль частично гидролизуется



среда щелочная

*Кривые кислотно-основного титрования, представляющие собой зависимость рН титруемого раствора (ордината) от количества прибавленного титранта (абцисса), позволяют ответить на два вопроса:*

1. Возможно ли провести определение вещества титриметрическим методом.

2. Если возможно, то какой индикатор подходит для определения точки эквивалентности. Для построения кривых титрования производят расчет рН титруемого по соответствующим формулам, выведенным из констант диссоциаций кислот и оснований.

I. Построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.



титруемое титрант

вещество

**1-точка.** Начало титрования: Титрант не прибавлен, концентрация водорода равна концентрации титруемой сильной кислоты

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \cdot 10^{-1} = (-1) \lg 10 = 1 \quad \text{pH} = 1 \quad \text{до эквивалентной}$$

точки  $C_{\text{HCl}}$  вычисляем по формуле: 
$$C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1$$

**2-точка.** Прибавлен 50 мл щелочи, что составляет 50% от 100 мл щелочи необходимого (эквивалентного) 100 мл 0,1 н соляной кислоты. Следовательно, осталось недотитрованным 50 мл соляной кислоты 20 мл-0,1 м

$$C_{\text{HCl}} = \frac{100 - 50}{150} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1 \quad \text{pH} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-2} = 1,5$$

**3-точка** прибавлен 90 мл щелочи,  $\text{pH}=2,3$ .

**4-точка** прибавлен 99,98 мл щелочи,  $\text{pH}=4,2$ .

**5-точка.** В эквивалентной точке  $\text{pH}=7,0$ . После эквивалентной точки избыточную концентрацию щелочи вычисляют по

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} \cdot 0,1 \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/C_{\text{NaOH}}$$



**Таблица построения кривой титрования**

**Таблица № 9.**

	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		pH
	V	%	V	%	
	0	-	20 мл	100	1
	50	50	50	50	1,5
	90	90	10	1	2,3
	19,98	99,9	0,02	0,1	4,2
	2/10	-	0,00		7,0
			Избыток NaOH		
	100,02	100,1	0,02	0,1	9,7
	20,2	101,0	0,2	1	11
	22	110	2,0	10	12
	40	200	20,0	100	13

**6-точка.** Для достижения точки эквивалентности нужно добавить 0,02 мл, тогда как объем одной капли составляет 0,04 мл и при его добавлении в растворе окажется 0,02 мл избытка щелочи.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} - \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,7$$

**7-точка.** Прибавлен 110 мл щелочи, из которых 10 мл остается в избытке, в котором

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{110 - 100}{210} \cdot 0,1 = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,7 \cdot 10^{-3} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-11} =$$

$$= 2,0 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 12 - \lg 2,1 = 12 - 0,3 = 11,7$$

**8-точка.** Прибавлен 150 мл щелочи, из которых 50 мл избытка щелочи, в котором содержится

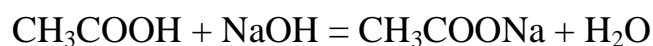
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{150-100}{250} \cdot 0,1 = \frac{50}{250} \cdot 0,1 = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12,3$$

Откладывая расчетные значения pH по ординате процент или объем прибавленного титранта по абсциссе строим кривую титрования, как видно из кривой титрования pH титруемого раствора изменяется не плавно, а скачкообразно. Скачкообразное изменение величины pH вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**. При титровании кислоты сильным основанием скачок титрования составляет  $\text{pH}=4-10=6$  единиц.

Середина скачка титрования соответствует, как след. ожидать  $\text{pH}=7$ . В данном случае можно использовать все индикаторы, окраска которых изменяется в данном интервале pH от 4-10, то есть можно использовать все индикаторы от фенолфталеина до метилоранжа.

#### **Титрование слабой кислоты сильным основанием.**



100 мл

0,1 н

0,1 н

1). Начало титрования 0,1 рассчитаем pH 0,1 н уксусной кислоты по уравнению  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}}$   $\text{pH}=(\text{p}K_{\text{к}} + \text{p}C_{\text{к}})/2=(4,8+1)/2=2,9$

2). При прибавлении 50, 90, 99, 98 мл NaOH (до точки эквивалентности) в титруемом растворе образуется ацетатная буферная смесь, pH которой

вычисляется по формуле:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}$   $[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}/C_{\text{с}}$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{50}{50} = 4,75 - \lg 1 = 4,75$$

#### **Таблица построения кривой титрования**

**Таблица № 10.**

	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		pH
	V	%	V	%	
	0	0	20	100	2,9

	50	50	50	50	7,75
	90	90	10	10	5,75
	99	99	1	1	6,75
	99,98	99,9	0,1	0,1	8,4
	В точке эквивалентности				8,9
			Избыток щелочи		
	20,02	100,1	0,02	0,1%	10
	20,2	101,0	0,2	-1%	11
	22	110	2,0	-10%	12

3). Прибавлен 90 мл NaOH

$$pH = 4,75 - \lg \frac{10}{90} = 5,75$$

$$pH = 4,8 - \lg \frac{0,01}{0,09} = 4,8 - \lg 0,1 = 4,8 - \lg 10^{-1} = 5,8$$

4). Прибавлен 99,00 мл NaOH

$$pH = 4,75 - \lg \frac{1}{99} = 6,75$$

5). Оттитровано 99,98% кислоты, остался 0,02% кислоты

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{к}}^{\text{начальное}} - C_{\text{к}}^{\text{конечное}} = 0,1 - 0,0001 = 0,0999$$

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,02}{99,98} = 4,75 + 3,3 = 8,05$$

6). В точке эквивалентности будет оттитровано все 100% кислоты и в титруемом растворе нет дотитрованной кислоты. Теперь уже титруемая смесь не является буферной смесью. В колбе титрования только соль ацетата натрия. Поэтому pH данного раствора рассчитывается по формуле, выведенной для соли слабой кислоты.

$$pH = 7 + \frac{pK_{\text{к}} - pC_{\text{с}}}{2} = 7 + \frac{4,75 - 1}{2} = 7 + \frac{3,75}{2} = 7 + 1,87 = 8,7$$

7). Точку эквивалентности установить нельзя, т.к. прибавление 1 капли NaOH приводит к 0,04-0,02 мл избытка NaOH и pH титруемого раствора

определяется избыточной концентрацией щелочи, рассчитывается, как указано выше, по формуле

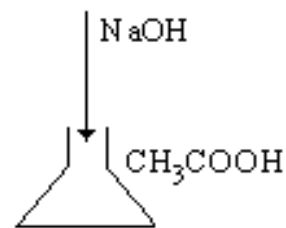
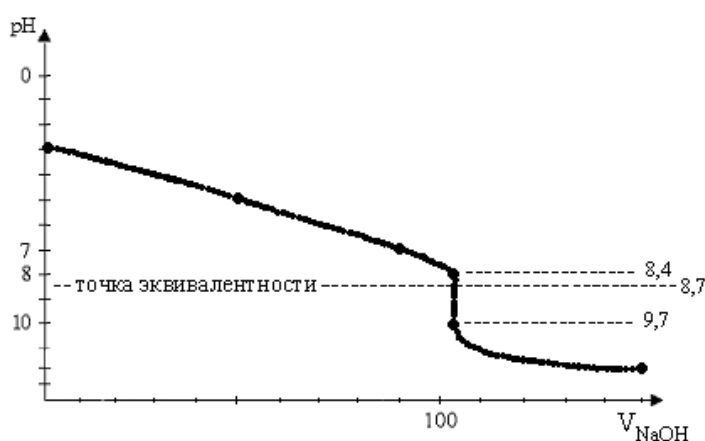
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 0,1 = \frac{0,02}{200,02} \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH=4 \quad [H]=1 \cdot 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2,10^{-10} \quad pH=9,7$$

8). Прибавлено 150 мл NaOH, тогда pH=12,3.

Как видно из кривой титрования, скачок титрования от pH~8 до pH ~ 10.

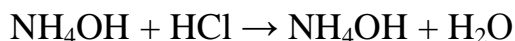
Для определения точки эквивалентности метилоранж не подходит. Лучше подходит фенолфталеин, у которого pT=9 точно соответствует точке эквивалентности



Скачок  
ΔpH ~ 8 до 10

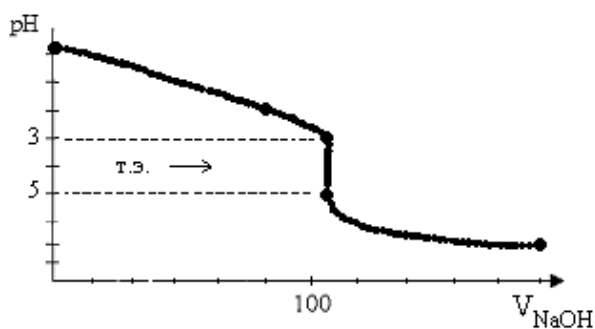
*Кривая титрования слабой кислоты щелочью.*

Аналогичным образом постройте дома кривую титрования слабого основания сильной кислотой.



Начало титрования по формуле  $pH = pK_B + \frac{pK_o - pC_o}{2}$  для слабого основания. Остальные точки до точки эквивалентности рассчитывают по формуле для аммиачной буферной смеси  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_b \cdot C_c}{K_o}}$  или pH рассчитывают по  $pH = pK_B + \frac{pK_o - pC_o}{2}$ .

Все точки после точки эквивалентности рассчитывают по  $[H^+] = C_k$ . Скачок титрования составит от 3-5. Следовательно, подходит индикатор метилоранж.



Таким образом, анализ кривых титрования позволяет:

- а) установить точку эквивалентности процесса титрования;
- б) выделить интервал скачка титрования;
- в) подобрать соответствующий индикатор;
- г) установить состав системы в любой момент титрования;
- д) определить возможность применения кислотно-основного титрования

для целей анализа.

### Ошибки кислотно-основного титрования.

Ошибки титрования (ОТ) обусловлены двумя причинами. 1) Ошибками измерения объема растворов. Эта ошибка складывается из объема одной капли. Относительная ошибка титрования зависит от объема затраченного титранта или титруемого раствора и равна:

$$O.T_{н.х.} = \pm \frac{u \cdot 100}{v} \quad u - \text{объем одной капли}$$

где  $v$  - объем титруемого раствора

$$\text{Для } 10 \text{ см}^3 \text{ титруемого раствора } O.T_{н.х.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4\%$$

$$\text{Для } 20 \text{ см}^3 \quad O.T_{н.х.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{20} = 0,2\%$$

Следовательно, для уменьшения ошибки титрования следует брать для титрования не менее  $20 \text{ см}^3$ .

2). Индикаторные ошибки обусловлены несовпадением показателя титрования примененного индикатора с величиной рН в точке эквивалентности.

Вследствие этого раствор обычно несколько перетитровывают, либо наоборот, недотитровывают. В результате, по окончании титрования раствор содержит небольшой избыток свободной кислоты или щелочи. *Ошибки, возникающие из-за несоответствия точки конца титрования, при котором изменяется окраска индикатора эквивалентной точки, называют индикаторными ошибками.*

**Виды индикаторных ошибок.** В зависимости от природы титранта или титруемого вещества, различают 4 вида индикаторных ошибок.

1. Если избыточная кислота является сильной и, следовательно, присутствует в растворе свободные ионы водорода, ошибку называют *водородной или протонной*.

2. Наоборот, если избыточным является сильное основание, то оно обуславливает возникновение гидроксильной ошибки  $OT(OH^-)$ .

3. Если же избыточным является слабая кислота и присутствует в виде недиссоциированных молекул (НА) – называют кислотной ошибкой  $OT(K)$ .

4. Наоборот, если избыточным является слабое основание, такую ошибку называют основной ошибкой ( $OT_{OH}$ ).

**Водородная (протонная) ошибка.** Показатель титрования, то есть концентрация ионов водорода к моменту конца титрования, определяется величиной  $pT$  индикатора. Если один миллилитр раствора с нормальностью  $N$  содержит  $N/1000$  грамм эквивалентов сильной кислоты, тогда  $V$ -миллилитров содержит  $NV/1000$  грамм эквивалентов сильной кислоты или такое же количество ионов водорода.

Из предыдущих лекций вам известно, что показатель титрования при использовании метилоранжа равен 4. Это означает что концентрация ионов водорода в момент изменения его окраски равно  $1 \cdot 10^{-4}$  г.экв/литр, а при изменении окраски фенолфталеина  $1 \cdot 10^{-9}$  г.экв/литр, таким образом, концентрация ионов водорода к моменту конца титрования равна  $10^{-pT \cdot V} / 1000$

Вам также известно, что к моменту конца титрования объем титруемого раствора, при равных нормальностях титранта и титруемого раствора, увеличивается в 2 раза, так как объем в колбе титрования складывается из объемов растворов титранта и титруемого вещества  $V_2 = 2V_1$ .

Для вывода уравнения расчета водородной ошибки, выраженной в процентах, составим следующую пропорцию число грамм эквивалентов ионов водорода в объеме V:

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ ----- } 100\%$$

$$\frac{10^{-\text{pH}} \cdot V_2}{1000} \text{ ----- } \text{OT}_{(\text{H}^+)}$$

составляет 100%

число грамм эквивалентов ионов водорода в объеме,

V в момент титрования:

составляет процент водородной ошибки (От [H])

Из пропорции  $\text{OT}_{(\text{H}^+)} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ ----- } 100\%$$

$$\frac{10^{-\text{pH}} \cdot V_2}{1000} \text{ ----- } [\text{H}^+]$$

OT[H<sup>+</sup>] – процент водородной ошибки

N<sub>1</sub> – нормальность титранта

V<sub>1</sub> – объем титранта

V<sub>2</sub> – объем титруемой смеси.

Расчет индикаторных ошибок позволяет правильно выбрать индикатор и свести к минимуму индикаторные ошибки. Пример, чему равна индикаторная ошибка титрования 0,1 н раствора HCl 0,1 н р-ром NaOH с метилоранжем. Решение: Выясним, с какой индикаторной ошибкой в данном случае приходится считаться. Точка эквивалентности в данном случае достигается при pH=7, а заканчивается титрование см.о. при pH=4. Значит, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество

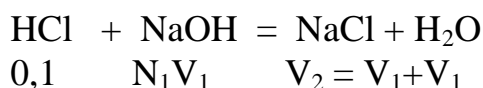
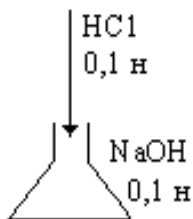
избытка кислоты. Поскольку кислота сильная, она вызывает водородную ошибку. Так как нормальность обоих растворов одинакова, на их реакцию затрачиваются равные объемы. Это значит, что объем раствора в колбе титрования удвоится к концу титрования  $V_2 = 2V_1$ .

$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Такая ошибка в пределах точности титриметрических методов, но при использовании индикатора с показателем титрования, более близким к точке эквивалентности, например, метиловым красным с  $pT=5$ , ошибка уменьшается в 10 раз

$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = -0,02\%$$

**Гидроксильная ошибка.** Предположим, что титруют  $V$  мл  $N$  нормальной сильной щелочи сильной кислотой и объем раствора в конце титрования равен  $V_2 = 2V_1$ .



Взято для титрования  $N_1 V_1 / 1000$  грамм эквивалентов сильной щелочи, следовательно,  $[OH] = N_1 V_1 / 1000$  грамм ион. Титрование заканчивается при  $pH = pT$  индикатора, то есть при  $pOH = 14 - pT$ . Следовательно, по окончании титрования концентрация недотитрованных ионов гидроксила  $[OH] = 10^{-(14 - pT)}$ ,

а в грамм ионах  $[OH]$  в объеме  $V_2$  будет равно  $\frac{10^{-(14 - pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

Таким образом, в начале число грамм эквивалентов гидроксила

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} \text{ ----- } 100\%$$

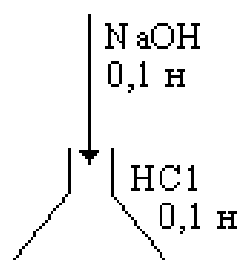


В конце титрования число грамм эквивалентов гидроксила

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} \text{-----} OT_{[OH]} \quad OT_{(OH)} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$$

Решая эту пропорцию, получим  $OT_{(OH)} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1}$

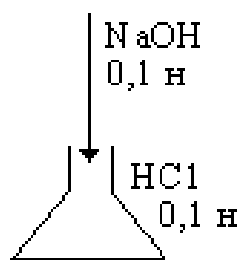
Пример. Задача 2. Рассчитать ошибку титрования при титровании 0.1 н соляной кислоты с 0.1 н NaOH с индикатором фенолфталеин. Решение: рТфф=9, следовательно, к моменту конца титрования раствор будет перетитрован, ошибка гидроксильная



$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Вывод Ф.Ф. при данном титровании вполне пригоден.

Задача 3. Рассчитать ошибку титрования 0.01 н раствора соляной кислоты с 0,01 н NaOH при индикаторе метилоранж.



$$OT_{[H]} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = -2\%$$

Ошибка очень большая для данного титрования, м. о. применить нельзя.

**Кислотная ошибка.** Напишем константу равновесия слабой кислоты



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{преобразуем} \quad \frac{K}{[H^+]} = \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K}$$

Поскольку HA кислота слабая, величина HA=Cк, а [A]=Cс то есть концентрация недодиссоциированных молекул практически равна общей

концентрации свободной кислоты, а величина  $[A]$  равна концентрации соли, образованной вследствие титрования. Каждая грамм-молекула соли образуется в результате нейтрализации одной грамм-молекулы кислоты, следовательно,  $[HA]$  можно рассматривать как отношение концентрации неоттитрованной части кислоты к оттитрованной ее части и считать его мерой кислотной ошибки. Заметим далее, что  $[H]=10^{-pT}$ , то есть концентрация ионов водорода в момент изменения окраски определяется показателем титрования индикатора, а константу диссоциации слабой кислоты можно выразить как  $K=10^{-pK}$ .

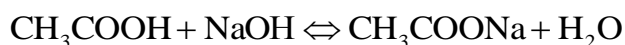
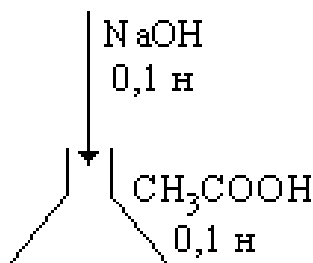
$K_{\text{уксус}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75}$      $\lg K_{\text{уксус}} = \lg 1,8 + \lg 10^{-5} = 0,25 - 5 \lg 10$ , умножив обе части на  $-1$ :     $-\lg K = 0,25 - 5 (-1)$

$$pK = -0,25 + 5 = 4,75$$

Подставив в вышеуказанное выражение получим:

$$OT = \frac{[\text{неоттитрованная кислота}]}{[\text{оттитрованная кислота}]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} \quad \text{или} \quad OT = 10^{pK-pT} \quad \text{кислотная}$$

Для того, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, то есть чтобы оставшаяся неоттитрованная кислота  $[HA]$  составляла не более 0,01 части от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы для этого  $pT \geq pK + 3$ , то есть показатель титрования индикатора должен быть на 3 порядка больше, чем показатель константы диссоциации слабой кислоты. Таким образом, при возникновении кислотной ошибки индикатор пригоден только при условии, если величина показателя титрования индикатора  $pT$  не менее, чем на три единицы превышает величину показателя константы диссоциации кислоты. Например, зная показатель константы диссоциации уксусной кислоты  $pK=4,73$ , можно утверждать, что для его точного титрования нужно выбрать индикатор,  $pT$  которого  $pT > 4,73 + 3 = 7,73$ . Значит, ни метилоранж  $pT=4$ , ни метил красный  $pT=5,5$ , ни даже лакмус  $pT=7$  здесь не подходит. Наоборот, фенолфталеин с  $pT=9$  более пригоден. Пример 4. Вычислить ошибку титрования 0,1 н раствора  $CH_3COOH$  0,1 н раствором щелочи при использовании индикатора метилоранжа



Решение: Для выяснения типа ошибки вычисляем рН раствора в точке эквивалентности. Образуется соль  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и рН вычисляем по формуле

$$[\text{H}^+] = \frac{K_b \cdot K_k}{C_c} \quad \text{или} \quad \text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_k + \lg C_c}{2}$$

образуется 0,1 моль  $\text{CH}_3\text{COONa}$  но, т.к. объем титруемого раствора в конце титрования увеличивается в 2 раза

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,73}{2} + \frac{\lg 0,05}{2} = 8,72$$

Поскольку титрование с метилоранжем заканчивается при рН=4 и в растворе по окончании титрования будет присутствовать слабая кислота, она вызывает кислотную ошибку

$$OT_{[HA]} = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ ant } \lg 0,73 = 5,37 = 5,4$$

$$\text{Следовательно, } OT_{[HA]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5,4}{1} \quad 5,4+1=6,4$$

общее количество 6,4 ----- 100%

недотитрованное 5,4 ----- OT

$$OT_{\text{кислота}} = \frac{5,4 \cdot 100}{6,4} = -84\%$$

Знак (-) означает, что раствор неоттитрован на 84%. Вывод: титровать уксусную кислоту, используя метилоранж, нельзя. Такой же вывод следует из соотношения  $\text{pT} > \text{p}K + 3 > 4 + 3 = 7$ , то есть рТ индикатора должен быть больше 7.

### Основная ошибка титрования:



$$\frac{[\text{OH}^-]}{K} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\text{недотитрован}}{\text{оттитрован}} = \frac{C_o}{C_c}$$

$$OT_{осн} = \frac{C_o}{C_c} = \frac{[OH^-]}{K_o} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_o} \quad [OH^-] = 10^{-14} - [H^+] = 10^{-14} - 10^{-9} = 10^{-14.9}$$

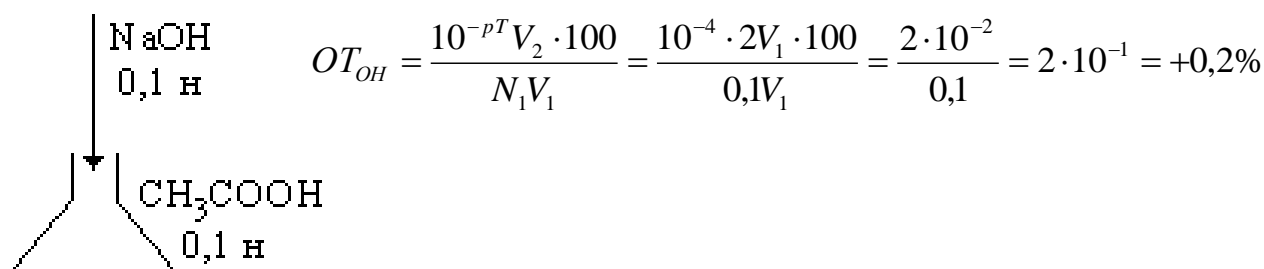
Титрование будет точным при условии  $OT_o = \frac{10^{-(14-pT)}}{10 - pK} = 10^{pK+pT-14}$

Например, при титровании  $NH_4OH$  ( $pK=4,75$ ) можно применить индикаторы  $pT \leq 11 - pK$  с  $pT \geq 6,25$   $pT \leq 11 - 4,75 = 6,25$ . Следовательно, ни фенолфталеин с  $pT=9$ , ни лакмус  $pT=7$  не подойдут. Наоборот, метил красный  $pT=5,5$ , метил оранж  $pT=4$ , вполне пригодны. Пример 5. Вычислить ошибку титрования 0,1 н  $CH_3COOH$  с 0,1 н  $NaOH$  при использовании метилоранжа

$$OT_K = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ ant } \lg 0,73 = 5,37 = 5,4 \quad \%OT_K = 5,4100/6,4 = 84\%$$

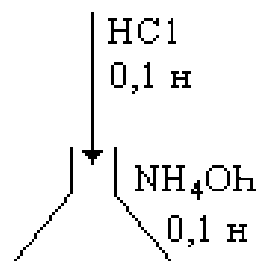
при индикаторе фенолфталеине. Решение: поскольку в точке эквивалентности 8,7 а  $pT=9$  фенолфталеина, то раствор будет немного перетитрован и ошибка гидроксильная

$pH$  в точке эквивалентности 8,8  $pH$  фенолфталеина = 9



Вывод: Индикатор фенолфталеин пригоден.

Пример 6. Чему равна индикаторная сшибка титрования 0,1 н  $NH_4OH$  с 0,1 н соляной кислотой: а) При использовании фенолфталеина; б) При использовании метилоранжа.



Рассчитаем  $pH$  у точки эквивалентности

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_o + \lg C_c) = 7 + \frac{1}{2} (4,75 + \lg 0,05) = 5,28$$

При использовании фенолфталеина титрование заканчивается при  $pH=9$ , тогда как в точке эквивалентности  $=5,13$  и в растворе будет некоторый избыток слабого основания

$$OT_o = 10^{PK+PT-14} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25}$$

$$\lg OT_o = -0,25 = \bar{1},75$$

$$ant \lg \bar{1},75 = 0,56$$

Следовательно,

$$OT_o = \frac{C_o}{C_c} = \frac{0,56}{1}$$

$$C_o + C_c = 0,56 + 1 = 1,56$$

$$\%OT_o = \frac{0,56 \cdot 100}{1,56} = 36\%$$

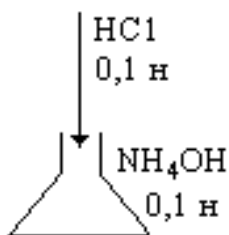
$$1,56 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,56 \text{ ----- } \%$$



Вывод: фенолфталеин в данном случае непригоден, аммиак недотитрован на 36%, такой же вывод следует из  $pT \ll 11 - pK = 11 - 4,75 = 6,25$ , следовательно, нужен индикатор с  $pT < 6,25$ .

б) В точке эквивалентности  $pH=5,13$  с  $pH=4$ . При титровании с метилоранжем в точке эквивалентности будет небольшой избыток сильной кислоты, ошибка водородная (перетитрование).



$$OT_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} V_2 \cdot 100}{N_1 V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-1} = +0,2\%$$

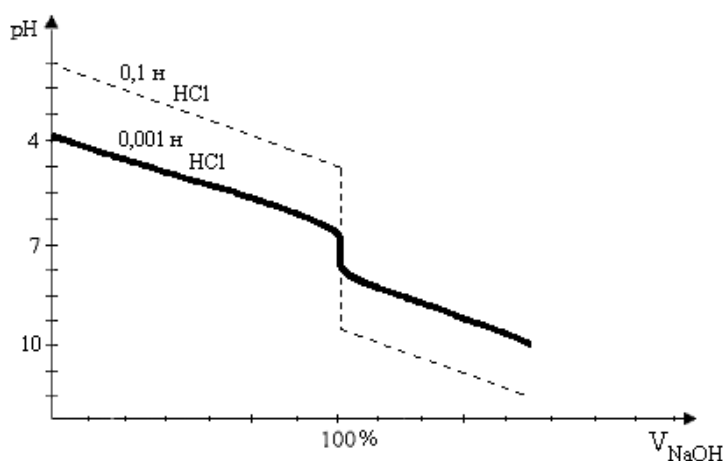
Индикатор пригоден, таким образом, расчет индикаторных ошибок определяет пригодность того или иного индикатора данному титрованию. При прочих условиях выбирают индикатор,  $pT$  которого ближе соответствует точке эквивалентности.

### Применение кислотно-основного титрования.

Из кривой титрования сильной кислоты сильной щелочью (0,01 н конц.) известно, что скачок титрования наблюдается между величиной  $pH$  от 4 до 10, то есть на 6 единиц. Тогда как при титровании уксусной кислоты

скачек титрования наблюдался от  $\text{pH}=8$  до  $\text{pH}=10$  и составлял всего 2 лишь единицы. Из сравнения величин скачка титрования следует важный вывод, что на величину скачка титрования значительно влияет константа диссоциации титруемого вещества. Существует прямая зависимость между скачком титрования и константой диссоциации титруемого вещества, то есть с уменьшением константы диссоциации титруемого уменьшается скачок титрования.

Вид кривой титрования зависит так же от так называемого уровня титрования. Уровень титрования – это порядок концентрации титранта и определяемого вещества.



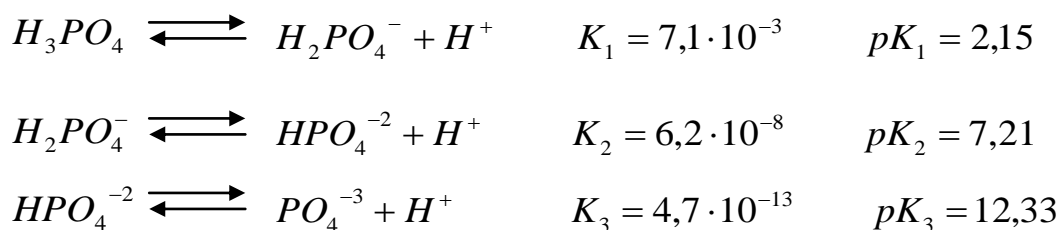
Как видно из рисунка, при децинормальных растворах величина скачка составляет 6 единиц, то есть от 4 до 10, а при титровании миллинормальных растворов величина скачка намного меньше и составляет

всего лишь 1,4 единицы, так как скачок происходит от 6,3 до 7,7.

Как видно из рисунка, скачок титрования уменьшается с уменьшением концентрации титранта и титруемого вещества. Это явление связано с тем, что начальный pH титруемого раствора, например HCl, определяется его концентрацией: 0,01 н HCl, имеет  $\text{pH}=2,0$ ; 0,001 н  $\text{pH}=3$ ; 0,0001 н  $\text{pH}=4$  и т.д. Увеличение pH приводит к необходимости применять соответствующие титранты. Если, например для нейтрализации 100 см<sup>3</sup> 0,001 н HCl применить 0,1 н NaOH, его достаточно добавить 1 см<sup>3</sup>. Точность анализа при этом естественно сильно уменьшается. Поэтому при титровании используют концентрацию титранта примерно равной концентрации титруемого вещества. Таким образом, при снижении уровня титрования уменьшается скачок титрования, что

приводит к ограничению диапазона индикаторов, которые можно применить для определения эквивалентной точки, например, скачок рН при уровне титрования 0,001 н находится в пределах 6,3-7,7. Естественно, в данном случае подходят только индикаторы, имеющие рТ=7.

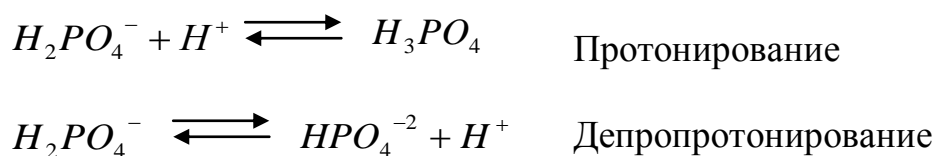
**Титрование полипротонных кислот и оснований.** Полипротонные кислоты и основания подвергаются процессу ионизации в несколько ступеней, каждую из которых можно рассматривать как ионизацию однопротонной кислоты или основания, например:



Каждой ступени соответствует своя константа ионизации. При титровании можно условно считать, что фосфорная кислота является однопротонной кислотой средней силы, так как первая константа достаточно велика и поэтому для расчета рН начала титрования используется также формула расчета рН слабой кислоты

$$[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_c} \quad pH = \frac{pK_1 + pC_c}{2}$$

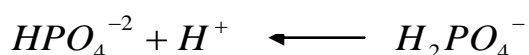
При титровании  $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$  в колбе титрования образуется смесь дигидрофосфата и ортофосфорной кислоты, обладающая буферным свойством. Сначала происходит нейтрализация кислоты по первой ступени, то есть кислота полностью превращается в дигидрофосфат ион. Образующийся дигидрофосфат ведет себя двояко:



Протонируясь, образует ортофосфорную кислоту или, ионизируясь, может образовать гидрофосфат ион. Поэтому при расчете рН первой точки эквивалентности учитывают сумму показателей константы диссоциации по и второй ступени

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = \frac{9,36}{2} = 4,68$$

рН в точке эквивалентности 4,68. При этой величине рН подходит индикатор метилоранж. рН во второй точке эквивалентности определяется уравнением диссоциации



$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \quad pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,33}{2} = \frac{19,54}{2} = 9,77$$

Для такой величины рН подходит индикатор фенолфталеин.

Таким образом, титрование раствора фосфорной кислоты можно вести до первой точки эквивалентности (рН=4,68). В этом случае на нейтрализацию расходуется 1 моль NaOH, в качестве индикатора нужно применить метилоранж (с рТ=4) При титровании до второй точки эквивалентности (рН=9,77) на нейтрализацию фосфорной кислоты расходуется 2 моль NaOH, индикатор фенолфталеин (с рТ=9) Третью точку эквивалентности для титрования использовать нецелесообразно, так как она выражена нечетко. Следует отметить, что скачки титрования полипротонных кислот и оснований будут заметно различаться при условии различия констант ионизации более, чем в 10000 раз. Например, при титровании щавелевой кислоты  $K_1=5,62 \times 10^{-2}$   $K_2=5,89 \times 10^{-5}$   $K_1/K_2 = 1000$

Малое различие констант ионизации по первой и второй степени приводит к тому, что первая и вторая точки эквивалентности выражены нечетко, рН в точке эквивалентности I степени



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = 7,11$$

pH в точке эквивалентности II степени

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_B}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 2,45 \cdot 10^{-9} \quad \text{pH} = 8,61$$

В таких случаях титрование целесообразно вести до второй точки эквивалентности, используя индикатор фенолфталеин.

Метод кислотно-основного титрования используется для определения большого количества химических соединений и фарм. препаратов. Этим методом можно определить граммовое или процентное содержание определяемых веществ:

1. Сильных и слабых кислот и оснований.
2. Кислые и основные соли слабых кислот и оснований.

1. ПРЯМОЕ ТИТРОВАНИЕ – при прямом титровании к титруемому раствору определяемого вещества непосредственно добавляют порции титранта. Пример: определить граммовое содержание уксусной кислоты на титрование раствора, которого израсходовано 20,50 см 0,1145 н едкой щелочи

Решение: Расчет граммового содержания проводится по формуле:

$$m_A = \frac{\text{Э}_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

где  $m_A$  – граммовое содержание анализируемого вещества А

$\text{Э}_A$  – эквивалент анализируемого вещества А

$N_B \cdot V_B$  – нормальность и объем титранта

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ гр}$$

Граммовое количество вещества (А), эквивалентное 1 см<sup>3</sup> титранта (В), называется *титром соответствия*. При определении граммowego количества серии растворов определяемого вещества вместо нормальности удобно использовать его титр соответствия или титр по определяемому веществу, который рассчитывается по формуле:

$$T_{\frac{A}{B}} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B}{1000} \quad \text{где } \mathcal{E}_A \text{ – эквивалент определяемого вещества}$$

$$N_B \text{ – нормальность титранта}$$

Физический смысл титра соответствия граммowego содержания анализируемого, определяемого вещества А (в г) эквивалентное 1 миллилитру титранта.

Задача. Рассчитать титр соответствия титранта NaOH с N=0,00687 по уксусной кислоте:

$$T_{\frac{NaOH}{CH_3COOH}} = \frac{60 \cdot 0,1145}{1000} = \frac{6,87}{1000} = 0,00687 \text{ г} / \text{см}^3$$

Следовательно, 1 см<sup>3</sup> раствора NaOH с N=0,1145 эквивалентно реагирует с 0,00687 г СН СООН. Массу (А) по титру соответствия рассчитывают по формуле:

$$m_{CH_3COOH} = T_{\frac{NaOH}{CH_3COOH}} \cdot V_{NaOH}$$

Преимущество использования титра соответствия заключается в том, что зная объем титранта израсходованного на титрование каждого опыта можно рассчитать граммowego содержание титруемого вещества, умножив титр соответствия на объем израсходованного титранта.

$$m_a = T_{\frac{B}{A}} \cdot V_B = \frac{\mathcal{E}_a \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Во многих фармакопейных анализах расчетные формулы предусматривают использование растворов титрантов с нормальностью 0,1 н. Поскольку истинная нормальность не равна теоретической нормальности 0,1 н, в расчетах используют поправочный коэффициент (К) к теоретической нормальности

$$K = \frac{N_{\text{ист}}}{N_{\text{теор}}} \quad N_{\text{ист}} = K \cdot N_{\text{теор}}; \quad m_a = \frac{KN_1 V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000} = K \cdot T_{B/A} \cdot V_B$$

Пример для раствора  $\text{NH}_2\text{SO}_4 = 0,1002$

$$m_a = \frac{K \cdot 0,1 \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000}$$

Задача 3. При определении содержания  $\text{NaOH}$  израсходовано 10 мл раствора кислоты с поправочным коэффициентом  $K=1,002$ . Рассчитать массу щелочи через титр соответствия.

$$T_{\frac{A}{B}} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B}{1000}$$

$$K = \frac{0,1002}{0,1} = 1,002 \quad m_a = K_B \cdot T_{A/B} \cdot V_B$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot 1,002 \cdot 10}{1000} = 0,04008 \text{ гр}$$

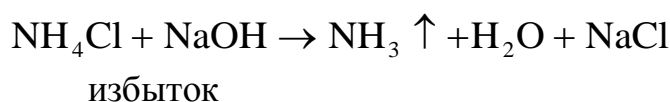
**ОБРАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ** – при обратном титровании используется два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток первого титранта  $A + V_{\text{избыток}} = AB$

Непрореагировавший остаток титранта  $B$  оттитровывают вторым титрантом  $C$   $BT_1 + BT_2 = C$

Граммовое количества анализируемого вещества методом обратного титрования вычисляют по формуле

$$m_A = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \cdot \mathcal{E}_A}{1000}; \quad \% A = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \cdot \mathcal{E}_A \cdot 100}{1000 \cdot a}$$

где  $(N_1 V_1 - N_2 V_2)$  количество эквивалентов первого титранта израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Пример 1. Определение процентного содержания хлорида аммония в фармпрепарате. Аналитическую навеску (точную), содержащую хлорид аммония, растворяют в 50-60 см дистиллированной воды, добавляют заведомый избыток (40 см) первого титранта  $\text{NaOH}$



Остаток NaOH оттитровывают вторым титрантом – раствором серной кислоты

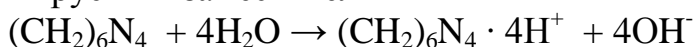
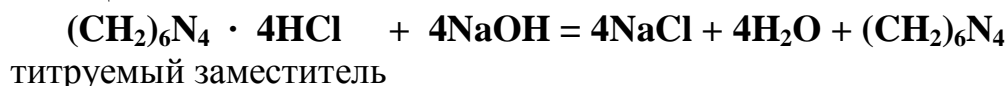
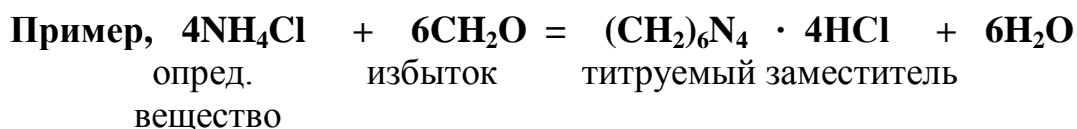
$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \mathcal{E}_{\text{NH}_4\text{Cl}} \left( \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000 \cdot a} \right) \cdot 100$$

Обратное титрование применяют в тех случаях, когда невозможно применить прямое титрование. Например, для определения массы уротропина к его раствору добавляют избыток раствора серной кислоты, а его остаток оттитровывают раствором едкого натрия



$$m_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = \frac{(N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot \mathcal{E}_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4}}{1000} \quad \mathcal{E}_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4} = \frac{\text{MM}}{4}$$

**ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ** – применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно. К определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, а продукт реакции замещения оттитровывают кислотой или щелочью.



среда в точке эквивалентности *слабощелочная*

Ход анализа: К точной навеске хлорида аммония прибавляют 5 см 40% формалина и 2-3 к *фенолфталеина* (раствор прозрачен, среда кислая, титруют раствором NaOH точной нормальности до появления малиновой окраски от индикатора фенолфталеина).

Процентное содержание хлорида аммония в сухом препарате вычисляют по уравнению

$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

где  $\mathcal{E}$  – эквивалент анализируемого вещества, то есть хлорида аммония

$N \cdot V$  – нормальность и объем титранта, то есть щелочи

100 – процентный множитель

$W$  – объем мерной колбы с раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$a$  – навеска  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , растворенная в объеме  $W$

$V_{\text{алк}}$  – объем раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взятое для титрования

Количественное определение веществ кислотного и основного характера методом кислотно-основного титрования получило широкое распространение. Методом кислотно-основного титрования проводят анализ большого количества химических соединений и лекарственных препаратов как органической, так и неорганической природы, определяют молекулярную массу вещества, если в нем известно количество кислотных и основных групп.

Метод кислотно-основного титрования широко применяется в медицине - в клиническом анализе для определения кислотности мочи, желудочного сока, женского молока и других биологических жидкостей.

В санитарно-гигиеническом анализе метод нейтрализации применяется для определения кислотности различного рода пищевых продуктов (муки, хлеба, мяса, молока и др.).

#### **XIV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.**

Окислительно-восстановительное титрование (редоксометрия) основано на реакциях окисления-восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом. Если титрант – окислитель, титрование называют окислительным, при титранте восстановителе – восстановительным титрованием.

Константа равновесия реакции окисления-восстановления стандартные потенциалы измерены при строгих стандартных условиях.

1. Концентрация окисленной формы должна быть равна концентрации восстановленной формы.
2. Концентрация ионов водорода должна быть равна 1 моль/дм<sup>3</sup>.

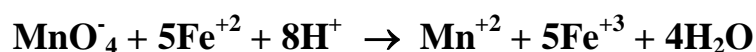
При остальных условиях потенциал редокс-пары вычисляется по уравнению Нернста и называется равновесным редокс-потенциалом.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окис}]}{[\text{восст}]}$$

где R – постоянная Больцмана  
T – абсолютная температура  
F – число Фарадея  
n – сбалансированное число электронов

$$\ln \frac{RT}{F} = 0,059 \lg$$

Направление и скорость реакции окисления-восстановления существенно зависит от знака и величины ЭДС, поэтому величина равновесного потенциала зависит от ЭДС реакции окисления-восстановления. Все это необходимо учитывать при выборе реакции окислительно-восстановительного титрования. Вывод уравнения расчета константы равновесия реакции окисления-восстановления проведем на примере реакции:



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

с течением этой реакции концентрация перманганат и железа (III) уменьшается, а марганца (II) и железа (III) возрастает, это приводит к изменению равновесного потенциала. Напишем уравнение Нернста для равновесных потенциалов.

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

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

В момент установления химического равновесия

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}}$$

Следовательно,

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

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

$$E_{окс}^0 - E_{кати}^0 = \frac{0,059}{5} \left[ 5 \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} - \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]} \right]$$

$$E_{окис}^0 - E_{восст}^0 = \frac{0,059}{5} \lg \frac{[Fe^{+3}]^5 [Mn^{+2}]}{[Fe^{+2}]^5 [MnO_4^-]^5 [H^+]^8} = \frac{0,059}{5} \lg K$$

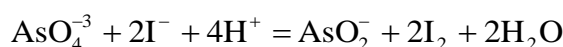
$$\lg K = \frac{(E_{ox}^0 - E_{red}^0) \cdot n}{0,059} \quad \text{или} \quad K = 10^{\frac{(E_{окис}^0 - E_{восст}^0) \cdot n}{0,059}}$$

где  $E_{окис}^0$  и  $E_{восст}^0$  – стандартные потенциалы окислителя и восстановителя,  $n$ -сбалансированное число электронов, то есть наименьшее кратное число отданных или приобретение электронов. Таким образом, зная потенциалы редокс пар, можно рассчитать величину  $K$  и предсказать полноту протекания химической реакции. Для вышеуказанной реакции:

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,55 \quad K = 10^{62,55}$$

$$K = 3,55 \cdot 10^{62}$$

Реакции с такой большой величиной константы равновесия идут быстро и до конца. Рассчитаем константу равновесия другой реакции



$$\text{ЭДС} = E_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 - E_{I_2/I^-}^0 = 0,056 - 0,54 = 0,02$$

$$\lg K = \frac{(E_o^0 - E_b^0) \cdot n}{0,059} = \frac{(0,056 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 0,86$$

$$K = 10^{0,86} \quad \text{или} \quad K = 7,24$$

Рассчитаем глубину течения данной реакции в процентах сумма продуктов

$$7,24 + 1 = 8,24 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} 8,24 \text{ --- } 100 \\ 7,24 \text{ --- } 88\% \end{matrix}$$

Для расчета глубины протекания реакции сумму продуктов и реагентов к моменту равновесия принимают за 100 процентов и вычисляют процент

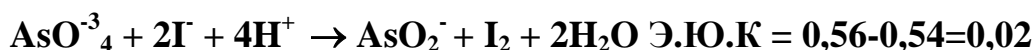
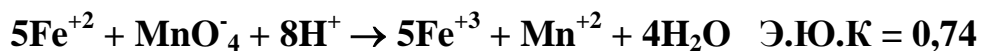
продукта по отношению к общему количеству, то есть сумме реагентов и продуктов в момент равновесия.

Следовательно, константа равновесия данной реакции  $10^{-0,86}$  и глубина протекания данной реакции составляет 88%, то есть эта реакция обратима и не применяется в титриметрии. Известно свыше 90 000 окислительно-восстановительных реакций. Однако для количественного определения подходят лишь немногие из этих реакций, отвечающие ниже следующим требованиям.

### **Требования к реакциям окислительно-восстановительного титрования.**

Реакции окисления-восстановления, применяемые в титриметрическом анализе, должны:

1. Протекать до конца.



2. Протекать с большой скоростью. Для этого величина электродвижущей силы должна быть больше 0,4 вольта, а константа равновесия более, чем  $10^{+8}$  м/л. Вторая реакция проходит очень медленно, так как величина ЭДС = 0,02, очень маленькая.

3. Образовать продукты определенного состава.

4. Позвлять фиксировать точку эквивалентности.

5. Титрант не должен вступать в побочные взаимодействия, то есть реакция должна идти строго стехиометрично.

6. Применяемые реакции должны быть необратимыми.

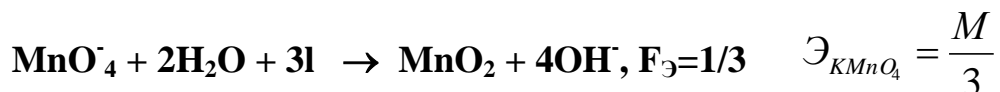
В количественном анализе используют реакции с константой равновесия больше, чем  $10^{+8}$ , поскольку они строго стехиометричны. Реакции с меньшей константой (например, взаимодействие арсенат иона и йода) проходят не до конца и подвержены сильному влиянию различных факторов (ионная сила, рН, температура).

Медленно протекающие реакции (например, окисления марганца(II) персульфатом аммония ( $K_p = 5 \cdot 10^{23}$ )) не пригодны, хотя имеют большую

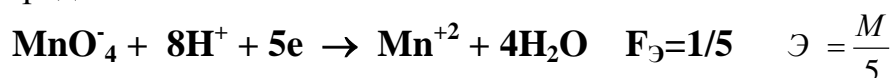


константу равновесия. В ряде случаев такие реакции можно ускорить нагреванием, добавлением катализатора. Например, реакция между перманганатом и щавелевой кислотой проходит медленно, но ускоряется при нагревании и катализируется ионом марганца, образующегося при восстановлении перманганат иона. Необходимым условием применимости реакции является возможность определения точки эквивалентности, зависящей от величины ЭДС. ЭДС химической реакции должен быть не менее 0,4-0,5 в, при инструментальном анализе не менее 0,2 в. В противном случае реакция проходит либо не до конца, либо при титровании отсутствует резкий скачок потенциала в зоне эквивалентности и поэтому индикация (определение конца титрования) становится затруднительной. Титрантами в методах редоксиметрии служат растворы окислителей и восстановителей, в зависимости от условий реакции они могут вступать в реакции, в которых участвует разное количество электронов. Поэтому часто эквивалент одного и того же титранта имеет различную величину.

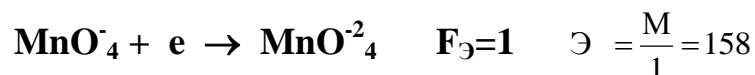
В нейтральной среде:



в кислой среде



в щелочной



Реальный (равновесный) потенциал титрантов окислителя соответственно должен иметь большее значение редокс-пары титруемого восстановителя на величину 0,4-0,5 вольта.

В качестве стандартного раствора титрантов окислителей в редоксиметрии употребляют раствор дихромата калия, поскольку он отвечает всем требованиям стандартного вещества и его раствор устойчив в течение 24 лет. Растворы восстановителей менее устойчивы (окисляются кислородом воздуха) и хранятся непродолжительное время. Потенциал редокс-пары титранта может

регулироваться в зависимости от рН среды. В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования.

### Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

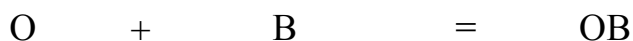
Таблица № 11.

№	Методы	Титранты	Стандарты
1	Перманганатометрия	перманганат калия	дигидрат щавелевой кислоты
2	Йодометрия	молекулярный йод тиосульфат натрия	дихромат калия
3	Броматометрия	бромат калия	бромат калия
4	Дихроматометрия	дихромат калия	дихромат калия
5	Нитритометрия	нитрит калия	нитрит калия
6	Цериметрия	сульфат церия (IV)	аксалат натрия

#### Виды окислительно-восстановительного титрования

**Прямое титрование** проводят при ЭДС больше 0,40 вольт, что обеспечивает необходимую полноту и скорость протекания реакции. Прямым титрованием определяют молекулярный йод титрантом тиосульфатом натрия или железо (II) титрантом перманганата калия.

**Обратное титрование** – если реакция окисления-восстановления протекает медленно, прямое титрование использовать нельзя, тогда используют обратное титрование. При этом в титруемую смесь добавляют избыток первого титранта и выдерживают определенное время (для полноты протекания реакции) Затем избыток непрореагировавшего титранта 1 оттитровывают вторым титрантом



Окислитель + Восстановитель = Продукты реакции

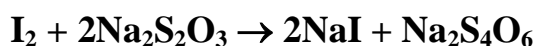
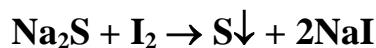
избыток T<sub>1</sub>

Восстановитель + Окислитель →

остаток T<sub>1</sub>                      T<sub>2</sub>

Такой способ применяют, например, при определении сульфитов и сульфидов. К раствору сульфида натрия добавляют избыток первого титранта 1,

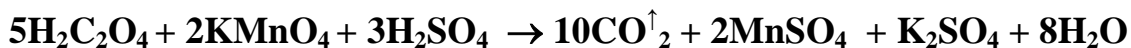
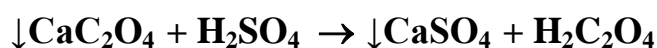
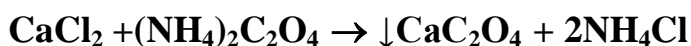
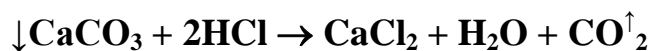
раствор молекулярного йода, остаток которого затем оттитровывают вторым титрантом, раствором тиосульфата натрия.



$$m_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(N_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}}}{1000}$$

*Заместительное титрование.* Проводят, определяя заместитель, то есть продукт реакции эквивалентное определяемому веществу. Заместительным титрованием анализируют также вещества, не вступающие в окислительно-восстановительные реакции. Например, известняк можно анализировать, растворив его в соляной кислоте и после нейтрализации раствора осаждают

кальций (II) в виде оксалата кальция. Осадок затем обрабатывают серной кислотой и выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно количеству иона кальция, оттитровывают раствором перманганата калия



### **Индикаторы окислительно-восстановительного титрования.**

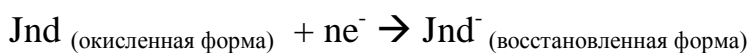
Для установления точки эквивалентности окислительно-восстановительного титрования наряду с инструментальными методами используются индикаторные методы. Существенное отличие индикаторов, применяемых в окислительно-восстановительном титровании, от индикаторов кислотно-основного титрования заключается в том что индикаторы кислотно-основного титрования изменяли окраску в узком интервале pH в результате образования депротонированных (ионизированных) хромофорных групп. Цвет индикаторов окислительно-восстановительного титрования так же изменяется

за счет образования хромофорных групп, но уже вследствие процесса окисления-восстановления или за счет специфического взаимодействия индикатора с определяемым веществом. В связи с этим, индикаторы окислительно-восстановительного титрования классифицируются:

1. Специфические индикаторы.
2. Редокс индикаторы.

**1. Специфические индикаторы** – это такие индикаторы, которые вступают в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем. Пример: тиоцианат ион является индикатором иона железа (III):  $\text{Fe}^{+3} + 2\text{NCS}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$ . Комплексный ион кроваво-красного цвета. Крахмал с молекулярным йодом дает характерную реакцию ярко-синего цвета.

**2. Редокс индикаторы** - это такие индикаторы, у которых изменение окраски связано с изменением редокс потенциала раствора. Эти индикаторы способны обратимо окисляться или восстанавливаться, причем их окисленные и восстановленные формы имеют различные цвета. Следовательно, редокс индикаторы существуют в двух формах:



Индикаторы кислотно-основного титрования изменяли свою окраску в узком интервале pH. Редокс индикаторы меняют свою окраску также в определенном интервале редокс потенциалов раствора, который определяется уравнением Нерста:

$$E = E^\circ + \frac{0.058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Jnd}^\circ]}{[\text{Jnd}^\text{B}]}$$

где,  $E^\circ$  – стандартный потенциал индикатора;  $n$  – число электронов, участвующих при окислительно-восстановительном процессе;  $[\text{Jnd}^\circ]$  и  $[\text{Jnd}^\text{B}]$  – концентрации окислительной и восстановительной форм индикатора. При условии равенства  $[\text{Jbd}^\circ]=[\text{Jnd}^\text{B}]$  редокс потенциал индикатора равен нормальному стандартному потенциалу  $E^\circ$ .

Наш глаз различает один цвет из двух лишь при десятикратном избытке одного из них. А это значит, что интервал потенциала перехода окраски

индикатора, при котором происходит заметное изменение цвета, лежит в пределах отношений концентрации двух форм индикаторов от  $1/10$  до  $10/1$ :

$$\text{При } \frac{[\text{Jnd}^{\circ}]}{[\text{Jnd}^{\text{B}}]} = \frac{1}{10} \quad \text{то, } E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \cdot 10^{-1} = E^{\circ} - \frac{0.059}{n}$$

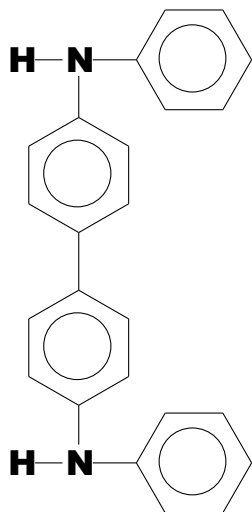
$$\text{При } \frac{[\text{Jnd}^{\circ}]}{[\text{Jnd}^{\text{B}}]} = \frac{10}{1} \quad \text{то, } E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \cdot 10 = E^{\circ} + \frac{0.059}{n}$$

Таким образом, интервал перехода окраски редокс индикатора:

$$\text{ИП } J_{\text{nd}} = E^{\circ} \pm 0.059/n.$$

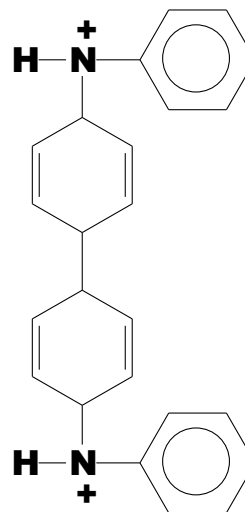
Рассмотрим изменение окраски одного из редокс индикаторов дифениламина. Молекула дифениламина в кислой среде димеризована в дифенилбензидин:

**Дифенилбензидин**

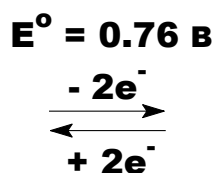


**Восстановленная форма  
бесцветная**

**Дихинондиамин**



**Окисленная форма  
сине-фиолетового цвета**



Рассчитаем *интервал изменения редокс потенциала*, соответствующий резкому изменению окраски индикатора.

$$E = 0,76 + \frac{0.059}{2} = 0,76 + 0,029 = 0,789 \text{ вольт}$$

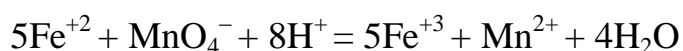
$$E = 0,76 - \frac{0.059}{2} = 0,76 - 0,029 = 0,73 \text{ вольт}$$

Следовательно, при  $E < 0,73$  вольт – бесцветна; при  $E > 0,789$  вольт – сине-фиолетового цвета.

При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал перехода индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие редокс индикаторы обладают основными свойствами и способны изменять окраску лишь в определенном интервале рН. В таких случаях титрование ведут, создав необходимый рН, например, дифениламин применяют в кислой среде.

### Кривые окислительно-восстановительного титрования

При редоксиметрическом титровании концентрации участвующих в реакции окисленной и восстановленной формы меняются, что приводит к изменению редокс потенциала. Если величину *редокс потенциала* отложить по ординате, а по абсциссе отложить концентрацию окислителя или восстановителя, то получается кривая окислительно-восстановительного титрования, похожая на кривую кислотно-основного титрования. Построим кривую титрования соли Мора с раствором перманганат калия



Система содержит две редокс пары, следовательно, равновесный потенциал раствора вычисляют по двум уравнениям:

$$(1) \quad E_p = 0,77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (2) \quad E_p = 1,51 - \frac{0.051}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

До точки эквивалентности вычисления равновесного потенциала проводим по формуле (1).

Поскольку в начале титрования изменения величин потенциала небольшие, начало кривой получится пологая и поэтому построение начнем с вычисления потенциала раствора с момента, когда к 100 см<sup>3</sup> раствора прибавлено 10 см<sup>3</sup> перманганата калия равной нормальности 0,1 н.. При этом

половина железа (II) окисляется до железа (III) поэтому:  $E_p = 0,77 + 0,059 \lg 50/50 = 0,77$  в.

2) прибавлено  $75 \text{ см}^3$  перманганата калия. Остался недотитрованным 25% железа (II):

$$E = 0,77 + 0,059/1 * \lg 75/25 = 0,77 + \lg 3 = 0,77 + 0,059 * 0,428 = 0,798 \text{ в.}$$

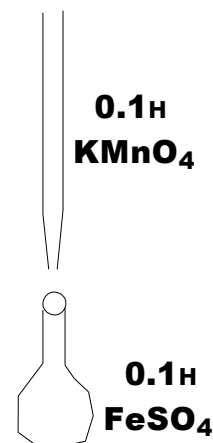
3) прибавлено  $90 \text{ см}^3$  перманганата калия, осталось недотитрованным 10% железа (II):  $E = 0,77 + 0,059/1 * \lg 90/10 = 0,77 + 0,059 * 0,594 = 0,77 + 0,056 = 0,826 \text{ в.}$

4) прибавлено  $99 \text{ см}^3$  перманганата, остался 1% сульфата железа (II):

окисляется до железа (III) поэтому:  $E_p = 0,77 + 0,059 \lg 50/50 = 0,77$  в.

$$E = 0,77 + 0,059/1 * \lg 99/1 = 0,77 + 0,058 * 1,99 = 0,77 + 0,11 = 0,887 \text{ в.}$$

5) Прибавлено  $99,9 \text{ см}^3$  перманганата, остался недотитрованным 0,1% железа (II):  $E_p = 0,77 + 0,059/1 * \lg 99,9/1 = 0,77 + 0,059 * \lg 1000 = 0,944 \text{ в.}$



Теперь рассчитаем равновесный потенциал при введении  $100,1 \text{ см}^3$  перманганата. Из этого количества  $100 \text{ см}^3$  затрачено на окисление всего, т.е. 100% железа (II) на железо (III). Таким образом,  $100 \text{ мл}$  перманганата восстанавливается до марганца (II), а  $0,01 \text{ см}^3$  перманганата остался в избытке, следовательно, теперь и далее равновесный потенциал определяется уже отношением концентрации редокс пары марганца. Поскольку титрование проводим в сильно кислой среде, допустим, что концентрация ионов водорода равна  $1 \text{ моль/дм}^3$ :  $E = 1,51 + 0,059/5 * \lg 0,1 [H^+]^8 / 100$ ;  $[H^+] = 1 \text{ г*ион/дм}^3$

Получим:  $E = 1,51 + 0,059/5 * \lg 0,001 = 1,51 + 0,0118 * \lg 10^{-3} = 1,51 - 0,0118 * 3 = 1,51 - 0,0345 = 1,474 \text{ вольт.}$

Расчет дальнейших точек приводит к монотонному, т. е. небольшому увеличению равновесного потенциала. Скачок потенциала вблизи точки эквивалентности составляет:  $E = 1,475 - 0,944 \text{ в} = 0,531 \text{ вольт.}$

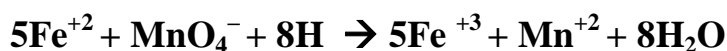
Наконец, вычислим равновесный потенциал для точки эквивалентности. Для этого умножим все члены обоих уравнений на соответствующее число электронов.

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

Суммируя оба уравнения получим:

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 \cdot [\text{Mn}^{+2}]}$$

В точке эквивалентности:



На каждый оставшийся в растворе перманганат ион должно соответствовать пять ионов железа (II). Следовательно, в точке эквивалентности железа (II) в 5 раз больше чем перманганат иона, т. е.

$$[\text{Fe}^{+2}] = 5[\text{MnO}_4^-] \text{ и } [\text{Fe}^{+3}] = 5 [\text{Mn}^{+2}]$$

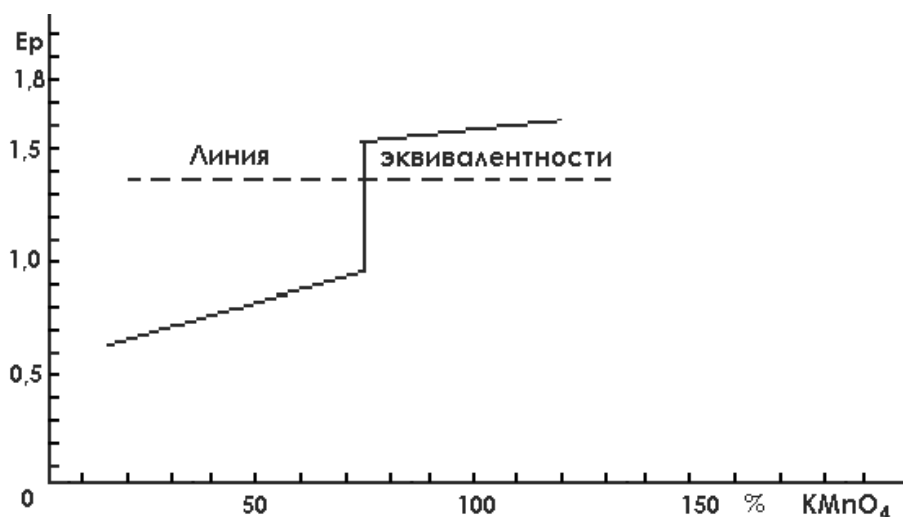
Поделив эти оба равенства между собой получим:

$$\frac{[\text{Fe}^{+3}]^5}{[\text{Fe}^{+2}]^5} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} \text{ или } \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 \cdot [\text{Mn}^{+2}]} ; \text{ тогда член } \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 \cdot [\text{Mn}^{+2}]} = 0$$

остается  $6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$ ;  $E_{\text{т.э}} = (0,77 + 5 \cdot 1,51) / 6 = 1,386$  или в общем виде:

$$E_{\text{в т.э}} = \frac{n_0 \cdot E_0^{\circ} + n_{\text{в}} \cdot E_{\text{в}}^{\circ}}{n + m}$$

где  $E_0^{\circ}$ ,  $E_{\text{в}}^{\circ}$  стандартные редокс потенциалы окислителя и восстановителя;  $n_{\text{в}}$  — число электронов, отдаваемое восстановителем;  $n_0$  — число электронов, принимаемое окислителем.



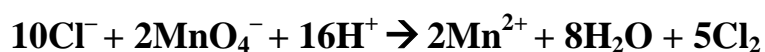
1-рисунок. Кривая редоксиметрического титрования



## Индукцированные и каталитические реакции.

Окислительно-восстановительные реакции, применяемые в редоксиметрии, должны протекать быстро и до конца, а также строго стехиометрично. Течение (наряду с нужной реакцией) побочных реакций вызывает дополнительную затрату титранта.

Пример: титрование  $\text{Fe}^{+2}$  с перманганатом калия проводят в кислой среде, однако далеко не безразлично какая кислота применяется для этой цели. При использовании серной кислоты расход титранта перманганата калия строго соответствует содержанию иона железа (II) и результат количественного определения получается точным. Тогда как при титровании в солянокислой среде результат получается завышенным из-за дополнительного расхода титранта на окисление хлорид ионов



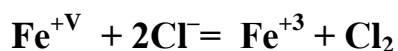
$$E^\circ \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 > E^\circ \text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1,36 > E^\circ \text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2} = 0,77 \text{ в.}$$

Судя по величине стандартных потенциалов, возможно окисление хлорид иона с перманганат ионом, однако, в действительности при концентрациях, используемых для титрования, при отсутствии ионов железа (II) эта реакция не идет, поэтому такие восстановители как щавелевая и мышьяковистые кислоты можно титровать перманганатом калия в солянокислой среде.

Следовательно, сам ион железа (II) индуцирует побочную реакцию окисления хлорид иона перманганат ионом. Таких индуцированных или сопряженных окислительно-восстановительных реакции известно много. Причина течения индуцированных окислительно-восстановительных реакций заключается в наличии промежуточных стадий окислительно-восстановительного процесса. Предполагают, что сначала образуется первичный сильный окислитель -  $\text{Fe}^{+V}$ :



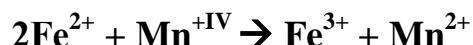
При наличии в растворе хлорид ионов первичный сильный окислитель осуществляет, то что не способен сделать перманганат ион:



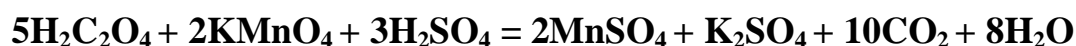
Ионы хлора можно защитить от индуцированного окисления, если титровать железо (II) в присутствии соли марганца (II), который окисляется первичным окислителем железа (V) легче чем хлорид ион:



Течение этой реакции не влечет ошибки так как ион марганца (IV) остается в растворе и окисляет эквивалентное количество ионов железа (II)

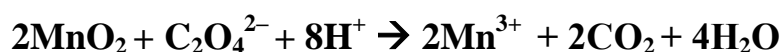


В данном случае ион марганца (II) оказывает каталитическое действие на окислительно-восстановительную реакцию (ОВР). Медленно протекающие реакции не пригодны для титрования с другой стороны, скорость ОВР зависит не только от величины электро движущей силы (ЭДС) реакции. Ускорение медленно идущих реакций возможно повышением температуры или каталитическим действием. Пример:



$$\text{Э.Д.С} = 1,51 - (-0,49) = 2,01\text{В.} \quad \text{где } 1,51 = E^\circ_{\text{окис.}} - 0,49 = E^\circ_{\text{вост.}}$$

Для начала реакции титрования необходимо нагреть титруемый раствор до  $80^\circ$ , причем дальнейший нагрев титруемого раствора не нужен, так как появившиеся в титруемом растворе первые ионы марганца (II) каталитически ускоряют реакцию титрования (автокатализ О.В.Р.)



### Перманганометрическое титрование.

Метод основан на реакциях окисления титруемого восстановителя ионом перманганата в сернокислой среде. Метод фармакопейный включён во все фармакопейные документы.

Окисление восстановителя возможно как в кислой, так и щелочной (или нейтральной) среде.

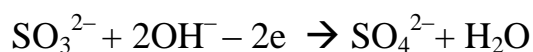
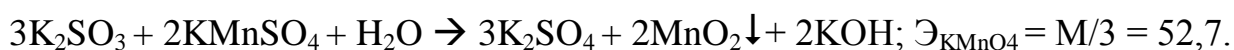
При окислении в кислой среде марганец (VII), входящий в состав титранта окислителя перманганат иона, восстанавливается в катион марганец (II) и образует соль анионом взятой кислоты. Пример:



$$\text{Э.Д.С.} = 1,51 - 0,71 = 0,74 \text{ В}$$

Поскольку перманганат ион принимает 5 электронов, для расчёта  $\text{Э}_{\text{KMnO}_4}$ :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; эквивалент рассчитывают разделением его молярной массы на 5:  $\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = 31,6$ .

В нейтральной или слабо щелочной среде перманганат ион восстанавливается до марганца (IV), причем образуется двуокись марганца, выпадающая в виде бурого осадка. Пример:



Различное протекание реакции в кислой и щелочной среде можно объяснить равновесием:  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Из уравнения видно, что при увеличении концентрации ионов водорода равновесие должно смещаться в сторону образования иона марганца (II) .

Наоборот, при малых количествах ионов водорода равновесие смещается влево, следовательно, в нейтральной или слабо-кислой среде более устойчивым является двуокись марганца:



Сопоставив оба случая титрования, нужно отметить что стандартный потенциал редокспары в кислой среде гораздо выше чем редокс потенциал в нейтральной среде, следовательно, окислительная активность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в нейтральной среде. Поэтому в кислой

среде может быть оттитровано гораздо большее количество восстановителей, чем в нейтральной.

С другой стороны, при титровании в кислой среде образуется почти бесцветный ион марганца (II), тогда как в нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок диоксида марганца, а точнее ее гидрат  $MnO(OH)_2$ , что затрудняет фиксирование точки эквивалентности титрования (ТЭТ), к тому же рыхлый осадок  $MnO_2$  сорбирует определение вещества искажая результаты анализа.

В силу этих причин в объемном анализе чаще всего используют реакции окисления перманганатом в сернокислой среде.

Условие перманганатометрического титрования.

1. Сернокислая среда  $pH \approx 1-2$ .

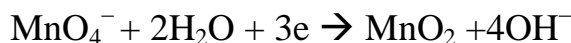
2. Температура – комнатная (исключение – при титровании  $H_2CrO_4$  необходим нагрев в начале титрования).

3. ТЭТ фиксируется без индикатора, с появлением светло-розовой окраски титруемого раствора.

а) Приготовление раствора титранта.

Титрование перманганатом проводят без индикатора, так как одна капля раствора  $KMnO_4$  даже при концентрации равной 0,01 н окрашивает в конце титрования 50 см<sup>3</sup> раствора в отчетливый розовый цвет. Обычно применяют 0,05 н раствор  $KMnO_4$ .

Следует иметь ввиду, что перманганат нечист, он всегда содержит примеси продуктов восстановления:



Отсюда следует, что приготовить стандартный раствор перманганата по точной навеске нельзя!

Приготовленный раствор перманганата калия приближённой концентрации фильтруют через стеклянные фильтры и выдерживают 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-

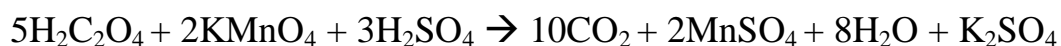
восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде или попавшими в раствор с пылью. Только после этого концентрация раствора перманганата становится постоянной.

Нужно также помнить, что перманганат окисляет резину, корковые пробки, бумагу, кожу, руки. Поэтому надо избегать их соприкосновения с раствором перманганата калия.

Для титрования используют бюретки с стеклянными кранами. Оставлять раствор  $\text{KMnO}_4$  в бюретке не рекомендуется, так как от него на стенках бюретки остается коричневый налет (который легко отмывается раствором щавелевой кислоты).

б) Стандартизация титранта перманганата калия.

Установить точную нормальность и титр раствора  $\text{KMnO}_4$  можно растворами стандартов восстановителей:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или металлическим железом растворенным в кислоте. Наиболее удобными являются  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Оба эти вещества химически чисты, строго соответствуют своим формулам и легко перекристаллизовываются. Уравнение реакции стандартизации:



$$\text{ЭДС} = 1,51 - (-0,49) = 2,06 \text{ в.}$$

Несмотря на большую величину ЭДС, эта реакция не проходит, самопроизвольно, то есть при добавлении  $\text{KMnO}_4$  к щавелевой кислоте малиновая окраска первой капли титранта не исчезает

Это явление связано с тем, что ион марганца (VII) находится в составе сложного перманганат иона и для освобождения его из окружения атомов кислорода требуется энергия активации. Для разрыва ковалентной связи между атомами углерода аксалат иона так же требуется некоторая энергия активации.

Поэтому перед титрованием к аликвотному объему раствора щавелевой кислоты добавляют серную кислоту и нагревают до 75-80°.

Прибавляют 1-2 капли раствора перманганата и только после исчезновения окраски первой капли, добавляют следующую каплю. Дальнейшее обесцвечивание капель титранта происходит моментально, т.е. без нагревания раствора, так как появившиеся первые ионы марганца (II) автокаталитически действуют на скорость реакции. Нормальность раствора титранта рассчитывает по уравнению

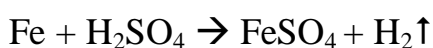
$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} \text{ г-ЭКВ / л;}$$

### в) применение перманганометрии.

Перманганометрия применяется для анализа ряда химических соединений и лекарственных препаратов, обладающих свойствами восстановителей:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , восстановленного железа и др.

Определение восстановителей прямым титрованием.

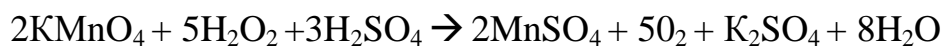
1) При анализе железа (II) его точную навеску растворяют в мерной колбе водой до метки, и аликвотную часть раствора титруют 0,1 н  $\text{KMnO}_4$  до появления розовой окраски в титруемом растворе. При растворении железа в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется сульфат железа (II), который окисляется затем перманганатом до сульфата железа (III):



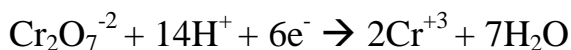
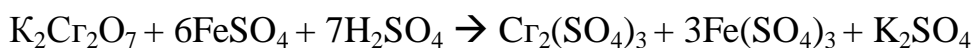
$$m_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}}}{1000}$$

**Определение процентного содержания перекиси водорода.** В предстоящей провизорской деятельности вам придется контролировать содержание перекиси водорода в приготовленных растворах пергидроля. Навеску (a) раствора перекиси водорода разбавляют в мерной колбе, к аликвотной части ( $V_a$ ) этого раствора добавляют разбавленную серную

кислоту и титруют 0,1 н раствором перманганата калия до появления слаборозовой окраски:



Методом обратного титрования определяют количество окислителей:



### Определение окисляемости воды.

Природная вода обычно содержит в своем составе некоторое количество восстановителей. При оценке чистоты воды проводят анализ на содержание в ней суммы различных восстановителей (органической и неорганической природы). Окисляемость воды выражают в миллиграммах восстановителей в одном литре или кубическом дециметре воды мг/дм<sup>3</sup>

**Ход анализа.** К 100 см<sup>3</sup> аликвотной части титруемой воды прибавляют 5 см<sup>3</sup> 2 н серной кислоты и добавляют избыток 0,1 н раствора перманганата калия, кипятят в течении 10 минут. За это время реагирует такое количество перманганата, которое эквивалентно количеству восстановителей, содержащихся в воде. Остаток перманганата оттитровывают раствором щавелевой кислоты до полного обесцвечивания малиновой окраски перманганат иона.

Окисляемость воды рассчитывают по уравнению:

$$\text{Окисляемость воды} = \mathcal{E}_{\text{O}_2} \cdot \left( \frac{N_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4}}{1000} \right) \cdot \frac{W \cdot 1000 \text{ мг/дм}^3}{V_{\text{алк}}}$$

Где  $W = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$ ,  $\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 32/4 = 8$ ,  $V_{\text{алк}} = 100 \text{ см}^3$ .

По величине окисляемости качество воды разделяется на разные виды; чистая, где содержание восстановителей до 1 мг/дм<sup>3</sup>, питьевая - 1-2 мг/дм<sup>3</sup>, сомнительная - 3-4 мг/дм<sup>3</sup>, грязная более 4-х мг/дм<sup>3</sup>.

## XV. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ И ХЛОРИДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. СУЩНОСТЬ АКВАМЕТРИЯ.

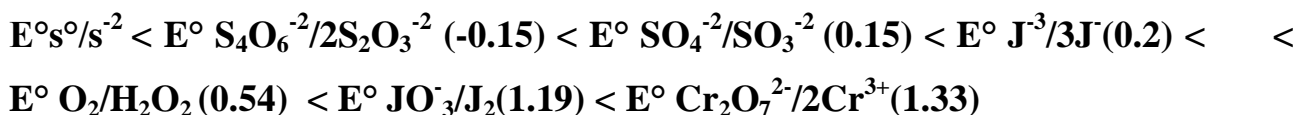
### Йодометрическое титрование.

Йодометрия – одна из методов окислительно-восстановительного титрования, которая основана на реакции окисления йодид иона до молекулярного йода:



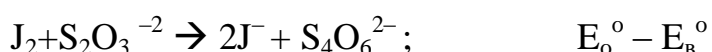
Или до трийодид иона:  $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_3^- \quad E^\circ_2 + 0,54 \text{ в.}$

В этом методе используются такие титранты, как растворы йода, тиосульфата и йодида калия. Стандартным раствором, используют раствор дихромата калия, индикатор – крахмал.



Из сопоставления величин стандартных потенциалов, приведённых редокс пар, следует, что сульфид, тиосульфат и сульфит ионы окисляются молекулярным йодом. Кислород, йодат, дихромат ионы, а также пероксид водорода восстанавливается йодид ионом. Йодометрия может быть использована, как для окислительного, так и восстановительного титрования.

**Определение окислителей.** Окислители определяют заместительным титрованием. К определяемому окислителю добавляют избыток йодида калия, выделивший молекулярный йод, эквивалентный количеству анализируемого окислителя, титруют тиосульфатом натрия. Определение восстановителей – проводят методом прямого титрования

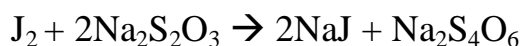
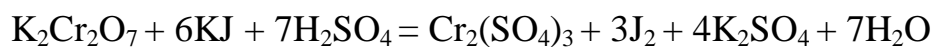




Индикатором используют 2% спиртовой раствор крахмала. 5 мл такого раствора окрашивается в синий цвет от одной капли 0,05 м раствора молекулярного йода. Появление синей окраски обусловлено адсорбцией трийодид иона крахмалом с образованием комплекса с переносом заряда. Причём, для синего окрашивания крахмала обязательно присутствие следов йодид иона. Индикатор добавляют к титруемому раствору не в начале титрования, а вблизи точки эквивалентности, когда в титруемом растворе остаётся небольшое количество молекулярного йода, окраска раствора из красной переходит в жёлтый цвет.

**Приготовление растворов.** Раствор тиосульфата натрия неустойчив по следующей причине:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , то есть, тиосульфат ион под воздействием углекислого газа, содержащегося в воздухе, разлагается на серу и сернистый газ. Для стабилизации раствора тиосульфата натрия добавляют раствор соды, который сдвигает равновесие влево и стабилизирует раствор. Поскольку тиосульфат не отвечает требованиям стандарта, его раствор готовят приближённой концентрации, разбавляя более концентрированный раствор. Молекулярный йод является летучим, то есть возгоняется даже при комнатной температуре, и не отвечает требованиям стандарта, мало растворим в воде, поэтому его раствор также готовят, разбавляя концентрированный раствор.

**Стандартизация титрантов.** Стандартизацию тиосульфата натрия проводят стандартным раствором дихромата калия методом заместительного титрования, то есть к аликвотному объёму стандартного раствора добавляют избыток восстановителя - йодид калия, и выделившийся молекулярный йод, эквивалентному количеству окислителя (стандарта), титруют тиосульфатом натрия:



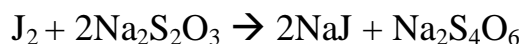
Титрант, молекулярный йод, стандартизируют прямым титрованием раствором тиосульфата натрия.

**Ошибки йодометрического титрования.** 1) Йодид ион в кислой среде способен окисляться кислородом воздуха:  $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Для вытеснения кислорода из титруемой колбы добавляют гидрокарбонат натрия.  
 $2. \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

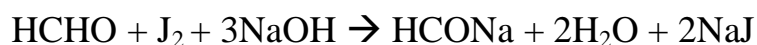
2) Вторая ошибка обусловлена летучестью молекулярного йода, из-за его способности к сублимации. Для исключения летучести к раствору, молекулярного йода добавляют йодид калия:  $\text{J}_2 + \text{KJ} \rightarrow \text{K}[\text{J}_3]^-$ .

**Применение йодометрии.** Йодометрия широко применяется в химическом анализе, в том числе для анализа лекарственных препаратов. Из неорганических веществ этим методом анализируют такие окислители, как перманганат калия, натриевую соль мышьяковистой кислоты, сулему  $\text{HgCl}_2$ , сульфат меди (II). Такие лекарственные препараты, как формалин, акрихин, антипирин, анилин, аскорбиновая кислота также анализируются йодометрически.

1-пример: прямым титрованием определяют процентное содержание йода в йодной настойке. Титрование проводят до обесцвечивания синее йодокрахмальной окраски (индикатор раствор крахмала).

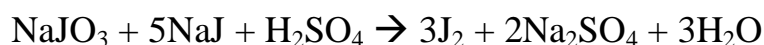


2- пример: обратным титрованием определяют формалин



К формалину добавляют избыток молекулярного йода, а непрореагировавший остаток молекулярного йода в щелочной среде превращается в йодат ион. Подкислив раствор, йодат ион переводят в молекулярный йод, который титруют тиосульфатом натрия.

$$\text{E}_{\text{HCOONa} / \text{HCOH}} = 0,01; \quad \text{E}_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,54; \quad \text{ЭДС} = 0,53.$$

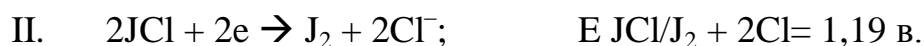


$$\% \text{HCHO} = \left( \frac{\mathbf{N_{J_2} \cdot V_{J_2} - N_{Na_2SO_3} \cdot V_{Na_2SO_3}}}{\mathbf{1000}} \right) \cdot \frac{\mathbf{\text{Э}_{HCHO} \cdot W \cdot 1000 \text{ мг/дм}^3}}{\mathbf{V_{\text{алк}} \cdot A}}$$

Определение сульфата натрия тоже проводят обратным титрованием.

### Хлорйодометрическое титрование

Основано на реакции восстановления хлорида йода до йодид иона или до молекулярного йода.

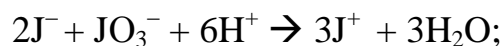


Реакция протекает по первому уравнению, а при потенциале титруемого вещества 0,4–0,66. Хлорид йода восстанавливается до молекулярного йода. Титрант-хлорид йода. Индикатор – крахмал. В точке эквивалентности:



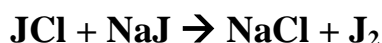
Лишняя капля хлорида йода реагирует с йодид ионом, образованным в титруемом растворе, и образовавшийся молекулярный даёт синюю окраску с крахмалом. Титрант, хлорид йода аналогичен раствору молекулярного  $\text{J}_2$ , но обладает тем преимуществом, что он более устойчив, чем раствор йода. Метод применим только в кислой среде, так как в щелочной среде йодид ион превращается в гипойодат ион:  $\text{J}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HJO}$ .

**Приготовление титранта 0,1 н раствора хлорида йода.** В мерную колбу объемом на 1 литр добавляют 11,4 г йодида калия, растворяют в 50 мл воды, добавляют в раствор 7,1 г - йодата калия в 250 мл воды и 200 мл концентрированного раствора соляной кислоты, затем разбавляют смесь до метки дистиллированной воды. При этом йодид ион, взаимодействуя с йодат ионом, образует хлорид йода:

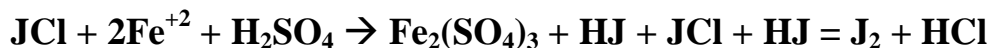


Стандартизация хлорида йода проводят с раствором тиосульфата натрия при присутствии индикатора – крахмал; в точке эквивалентности.

образовавшийся молекулярный йод даёт с крахмалом специфичную йодокрахмальную реакцию:

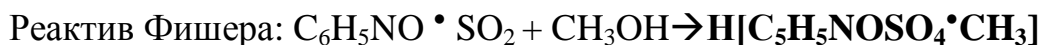
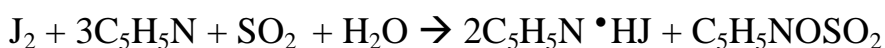


**Применение хлоридометрии.** Хлоридометрия применяется для определения таких восстановителей, как железо (II), сульфит ион ртути (I). и т.д.:



### Акватметрия.

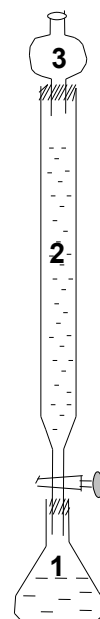
**Определение следов воды в анализируемом препарате (метод Фишера).** Проводят в герметической системе, изображенной на рисунке – 2, снабжённой хлоркальциевой трубкой, которая предохраняет от проникновения влаги:



В точке эквивалентности избыток реактива Фишера, содержащий молекулярный йод, реагирует с крахмалом, проявляя синее окрашивание.

2-рисунок. Герметическая, влагозащитная, система для акватметрии.

1. Колба с титруемым раствором  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  ;
2. Бюретка с реактивом Фишера; .
3. Хлоркальциевая трубка.



2-рисунок.

## XVI. БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ, БРОМОМЕТРИЧЕСКОЕ И ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

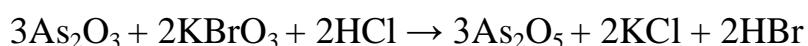
### Броматометрического титрования

Броматометрическая титрования или броматометрия является одним из методов редоксиметрического титрования. Оно основано на восстановлении бромат иона до бромид иона в кислой среде:



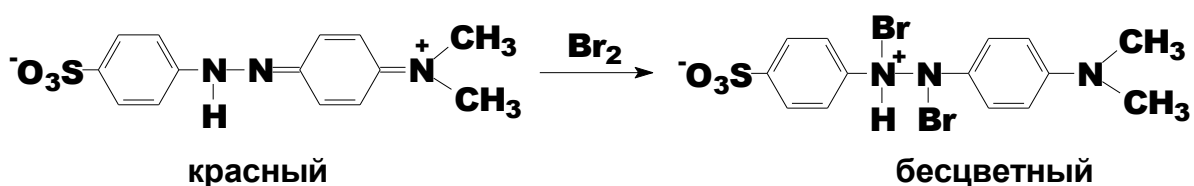
Бромат калия окисляет вещества стандартным потенциалом меньше одного вольта и отвечает требованиям стандарта. В качестве индикатора в броматометрии используют метилоранж или метилкрасный. Эти индикаторы окисляясь молекулярным бромом, обесцвечиваются. Для нужно чтобы в точке эквивалентности образовался молекулярный бром. Поэтому в титруемый раствор добавляют бромид калия который в кислой среде реагирует с первой избыточной каплей титранта, бромата калия и образует молекулярный бром.

**Применение:** Метод применяется при анализе лекарственных препаратов содержащих мышьяк, мышьяковистый ангидрид, новоарсенола осарсол и других форм ацевгич препаратов. Соединения мышьяка ядовиты. Требуется осторожность. Пример: Определение мышьяковистого ангидрида.



$$\text{ЭДС} = E^\circ - E^\circ = 1,44 - 0,56 = 0,886 \text{ в.}$$

В точке эквивалентности лишняя капля титранта реагирует с бромид ионом образуя молекулярный бром в результате следующей реакции.



$$T_{\text{KBrO}_3/\text{As}_2\text{O}_3} = 0,14946/1000 = 0,004946 \text{ г/см}^3$$

Смысл данной величины – число граммов мышьяковистого ангидрида которое оттитровывается, одним миллилитром титранта.

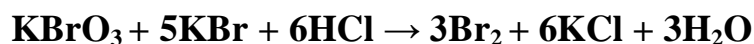
$$K = N_{\text{ист}} / N_{\text{теор}} ; \quad m \text{As}_2\text{O}_3 = K_{\text{KBrO}_3} * T_{\text{KBrO}_3/\text{As}_2\text{O}_3} * V_{\text{KBrO}_3}$$

### Бромометрическое титрование

Бромометрическое титрование или бромометрия основано на окислительно-восстановительной реакции:  $\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$ ;  $E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,096$  в.

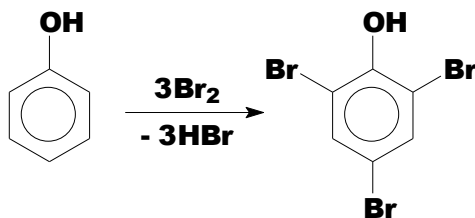
В виду того, что раствор молекулярного брома не устойчив и токсичен применяют бромид - броматный способ бромометрического титрования, сущность которого сводится к следующему:

В титруемую солянокислую смесь добавляют избыток бромида калия



Выделившийся молекулярный бром служит титрантом окислителем для титруемого вещества. Именно поэтому метод называется бромид броматным способом бромометрического титрования, то есть в отличие от броматометрии, где окислителем является бромат калия, в бромометрии титрантом окислителем является молекулярный бром, образующийся в титруемой смеси. Количество затраченного молекулярного брома на окисление пропорционально количеству титранта бромата калия.

Применение бромометрии основано на реакции бромирования производных фенола:



Сущность прямого бромометрического метода определения восстановителей: навеску анализируемого вещества растворяют в воде добавляют бромида калия и соляную кислоту титруют 0,1 н раствором бромата калия в присутствии индикатора метилоранжа при этом образующейся молекулярный бром тут же расходуется на окисление титруемого

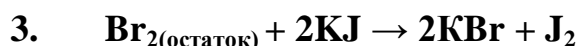
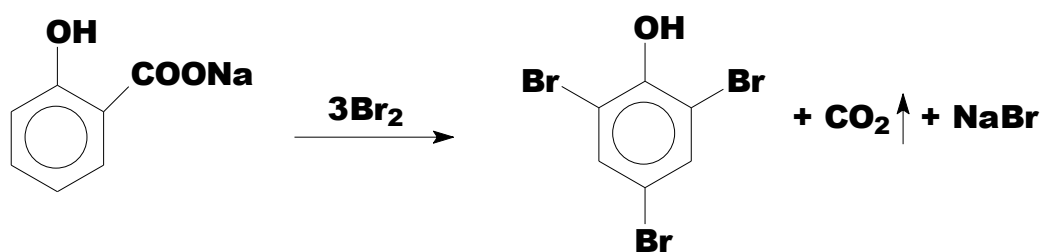
восстановителя и в точке эквивалентности когда заканчивается все количество восстановителя образующаяся очередная порция молекулярного брома обесцвечивает цвет индикатора метилоранжа.

Используют также обратное титрование. Определение салицилата натрия обратным броматометрическим титрованием – бромид-броматным способом. В титруемый раствор добавляют отмеренное пипеткой масса избыточное количество бромата калия, бромида калия и соляную кислоту. Смесь выдерживают 10 мин для протекания реакции бромирования. Остаток молекулярного брома переводят в молекулярный йод, добавив в раствор йодид калия т.о. переводя остаток титранта -1, а именно молекулярный бром в молекулярный йод который оттитровывают тиосульфатом натрия. Поскольку среда кислая к тому же смесь содержит органические вещества невозможно использовать индикатор крахмал, поэтому в качестве индикаторной среды используют хлороформ.

Титрование продолжают до обесцвечивания малиновой окраски слоя хлороформа обусловленное восстановлением молекулярного йода (экстракт йода в хлороформе малинового цвета) тиосульфатом:



2.



Массу салицилата натрия в титруемой колбе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{салицилат натрия}} = \left( \frac{N_{\text{KBrO}_3} \cdot V_{\text{KBrO}_3} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \right) \cdot \underset{\text{натрия}}{\overset{\text{салицилат}}{E}} ; \underset{\text{натрия}}{\overset{\text{салицилат}}{E}} = \frac{M}{6}$$

Один моль салицилата натрия эквивалент трём молям молекулярного брома то есть шести атомом брома, поэтому при расчета эквивалента молярную массу салицилата натрия делят на шесть.

### Дихроматометрическое титрование.

Дихроматометрическое титрование или дихроматометрия основано на реакции восстановления дихромат иона:

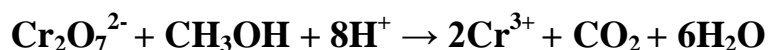


Дихромат калия отвечает требованиям к стандартным веществам, поэтому его раствор готовят в мерной колбе и стандартизуют по точной навеске. Индикатор дифениламин, дифениламина сульфоновая кислота.

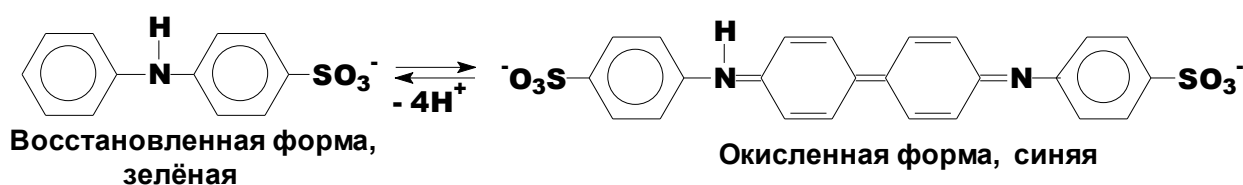
**Применения дихроматометрии.** 1.Используется для стандартизации титранта йодометрии - тиосульфата натрия;

2. Прямым титрованием определяют восстановители с  $E < 1\text{в}$ : гексацианоферрит, сульфит, хлорид ионы, железо (II), мышьяковистого ангидрида и метанола.

1- пример: Количественное о.пределение метанола:



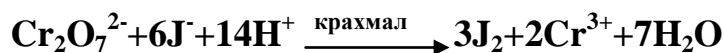
Индикатор дифениламино сульфоновая кислота:



2- Количественное определение нитратов методом титрования остатка.



Индикатор йодокрахмальная бумага:



В точке эквивалентности проба титруемого раствора, нанесенная на йодокрахмальную бумаги вызывает его окрашивание в синий цвет.



Процентное содержание нитратов вычисляют по формуле.

$$\% \text{NO}_3^- = \left( \frac{N_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4} - N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} \right) \cdot \varepsilon_{\text{NO}_3^-} \cdot \frac{100 \cdot W}{a \cdot V_{\text{алк}}};$$

## XVII. НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

### Нитритометрическое титрование.

Метод основан на реакции восстановления нитрит иона до двуокиси азота:  $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\varepsilon_{\text{NaNO}_2} = M$ ;  $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}} = 0.99$  в.

Вещества, стандартный потенциал которых меньше чем  $1,0 - 0,4 = 0,6$  вольта, железо (II) и другие восстановители окисляются нитрит ионом и восстанавливают нитрит ион до двуокиси азота.

Пример:  $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ; ЭДС =  $1,0 - 0,77 = 0,23$  в.

$E_{\text{гидрохинон/хинон}}^\circ < E_{[\text{J3}]/\text{J}^-}^\circ < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ < E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ > E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ < E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ$

Вещества, стандартный потенциал которых больше чем 1,00 например перманганат, дихромат ионы окисляют нитрит ион до нитрат иона. Пример:

$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2e} \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ ;  $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^\circ = +0,94$  в.

$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

ЭДС =  $E_0^\circ - E_B^\circ = 1,51 - 0,94 = 0,57$  в

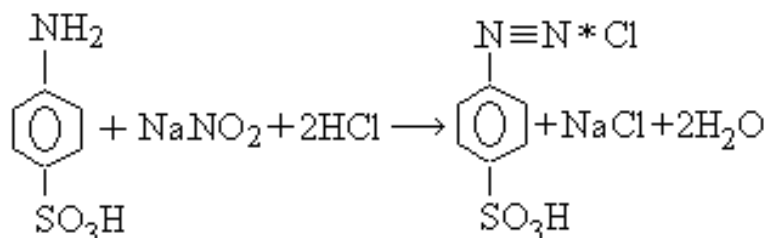
Таким образом, нитриты обладают свойствами окислителя и используются в качестве титрантов окислителей при определении восстановителей олова (II), железа (II), мышьяковистого ангидрида, аскорбиновой кислоты, йодид иона и других веществ .

Кроме того, нитрит натрия вступает (в кислой среде) в реакцию диазотирования с органическими аминами, образуя диазосоединения:



На этой реакции основано применение нитритометрии для количественного анализа органических соединений и лекарственных препаратов, имеющих в своём составе аминогруппы: стрептоцида, норсульфазола, новокаина, сульфаниламидных препаратов.

**Приготовление раствора титранта нитрита натрия.** Нитрит натрия отвечает требованиям, предъявляемым к стандартам и его раствор можно приготовить по точно отвешенной навеске. При необходимости, если соль нитрита натрия достаточно чиста, раствор титранта стандартизуют раствором сульфаниловой кислоты, высушенной предварительно до постоянной массы:



Кроме того, для установки титра раствора нитрита натрия применяют титрованный раствор перманганата калия.



Эта реакция обратима, по этому используют метод титрования остатка. Определение титра раствора нитрита натрия ведут в присутствии серной кислоты способом обратного титрования. Избыток раствора перманганата определяют йодометрическим титрованием:



$$N_{\text{NaNO}_2} = \left( \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{NaNO}_2}} \right);$$

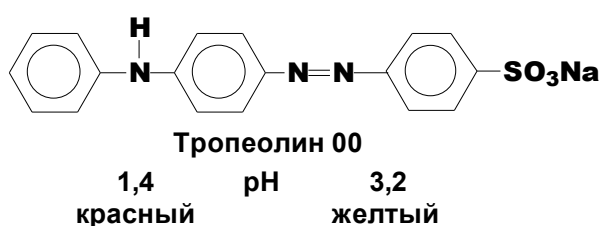
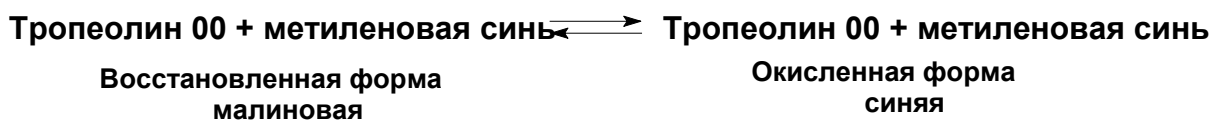
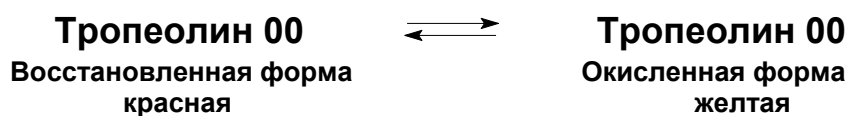
### **Индикаторы, применяемые в нитритометрии.**

В нитритометрии внешние и внутренние индикаторы. В качестве внешнего индикаторов используют йодокрахмальную бумагу, которую готовят из фильтровальной бумаги, пропитанной растворами йодида калия и крахмала с последующей сушкой бумаги. В конце титрования вещества в растворе появляется избыток титранта нитрита натрия, который в кислой среде взаимодействует с йодидом калия, содержащимся на йодокрахмальном листе, с выделением молекулярного йода.



Выделившийся молекулярный йод окрашивает крахмал йодокрахмальной бумаги в синий цвет. Йодокрахмальная бумага является внешним индикатором, её нельзя опускать в титруемый раствор. В конце титрования, после добавления каждой порции раствора каплю титруемой смеси наносят стеклянной палочкой на йодокрахмальную бумагу. В точке эквивалентности бумага синееет. Параллельно проводят контрольный опыт. В качестве внутренних индикаторов в нитритометрии используют редокс индикаторы – тропеолин 00 или его смесь с метиловой синью.

При применении тропеолина 00 окраска меняется от красной до желтой:



$$E^\circ = + 0,53 \text{ pH}=0$$

Малиновая

Восстановительная форма

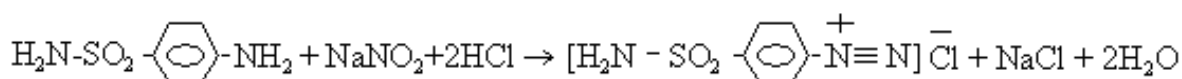


$$E^\circ = + 0,01 \text{ pH}=7$$

Синяя

Окислённая форма

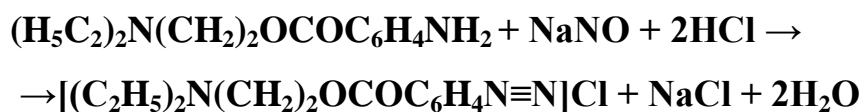
**Применение.** Нитритометрия широко применяется для количественного определения сульфаниламидных препаратов. В качестве конкретного примера рассмотрим определение граммowego количества стрептоцида. Определение основано на реакции образования нитрозосоединения



Стрептоцид нерастворим в воде, поэтому его растворяют в кислоте. К контрольному раствору добавляют 30 мл воды, 0,5 г бромида калия, 2 капли тропеолина 00, титруют нитритом натрия до перехода малиновой окраски в синюю. Скорость титрования должна быть замедленной: сначала 2 см<sup>3</sup>/мин, в конце титрования 0,05 см<sup>3</sup>/мин. Реакция диазотирования проходит медленно, для её ускорения в реакционную смесь добавляют бромид калия. Граммовое количество стрептоцида рассчитывают по формуле:

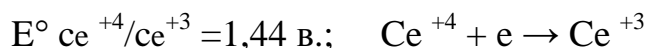
$$m_{\text{стрептоцид}} = \frac{E_{\text{стрептоцид}} \cdot N_{\text{NaNO}_2} \cdot V_{\text{NaNO}_2}}{1000} ;$$

Количественное определение новокаина проводится аналогичным образом



### Цериметрическое титрование.

Метод основан на окислительных свойствах церия (IV) в кислой среде.

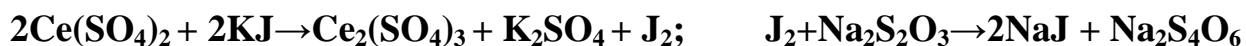


Значение стандартного потенциала церия существенно зависит от природы кислоты: в соляной  $E^\circ = 1,28$ , в., серной  $E^\circ = 1,45$  в., в азотной кислоте  $E^\circ = 1,60$  в. Рабочим раствором является сульфат церия (IV), его деци - или санти - нормальные растворы. Готовят титрант, растворяя сульфат церия при легком подогревании в воде, содержащей (25 см<sup>3</sup>) концентрированной серной кислоты в одном дм<sup>3</sup> раствора. Установочным веществом служит оксалат натрия:



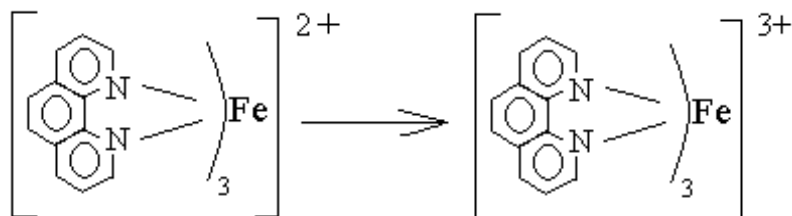
$$N_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}} ;$$

Или йодометрическим титрованием:



$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,033222 \text{ г/см}^3$$

Индикатор: применяется редокс индикатор ферроин с  $E^\circ = 1,066$  в.

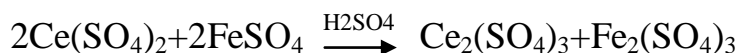


Восстановительная форма индикатора имеет красный цвет - окисляясь, индикатор становится бесцветным:

Восстановленная форма	$E^\circ$	Окисленная форма
красная	$\ll 1,1 - 1,26 \ll$	бесцветная

Титруют до перехода окраски красной в бесцветную.

**Применение.** Цериметрия включена в Государственную Фармакопею и применяется для количественного определения восстановителей мышьяка (III), олова (II), сурмы (III) и органических кислот, фенолов, аминов, аминокислот и углеводов. 1-пример:



$\text{Ce}^{+4} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ;  $E^\circ = nE^\circ_{\text{о}} + mE^\circ_{\text{в}} / n+m = 1 \cdot 1,45 + 1 \cdot 0,77 / 1+1 = 2,22/2 = 1,11$  в.

Интервал  $\Delta E$  изменения окраски индикатора ферроина

$\Delta E_{\text{Инд}} = E^\circ_{\text{инд}} + 0,058 / n = 1,06 \pm 0,058 / 1 = 1,12 - 1,00$  то есть интервал изменения окраски редокс индикатора ферроина соответствует значению равновесного потенциала в точке эквивалентности. Титр соответствия:  $T_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 / \text{FeSO}_4} = 0,1518$ . Следовательно:

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{T_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}}{N_{\text{FeSO}_4}} ;$$

**Ход анализа процентного содержания перекиси водорода.** Навеску перекиси водорода (точный объём) разбавляют в мерной колбе до 100 мл. К 20 см<sup>3</sup> аликвоты добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты + 1 кап. 0,025 м ферроина и титруют раствором сульфата церия до изменения окраски из бледно-розовой до бесцветного.

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1000 \cdot \% \text{H}_2\text{O}_2}$$

## XVIII. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.

Методы осадительного титрования основаны на реакции количественного (полного) осаждения анализируемого вещества или иона. Методы осаждения, как и весовой анализ, основаны на теории осаждения и тесно связаны с понятием «ПР» - произведения растворимости.

Точку эквивалентности определяют химическим путём – индикаторами на избыток титранта (или исчезновения титруемого вещества), а так же используют инструментальные методы, т.е. физико-химические свойства раствора в процессе титрования – электропроводность, поглощение, отражение света и д.р.

### **Требования к реакциям осаждения и классификация осадительного титрования.**

**Требования:** 1. Осадок, осаждаемый при титровании должен быть практически нерастворимым. Для достаточной точности осадительного титрования применяют реакции осаждения, при которых образуются осадки с  $ПР \leq 10^{-10}$ .

2. Скорость образования осадка должна быть большой.

3. Отсутствие процесса соосаждения.

4. Наличие подходящего индикатора.

**Классификация:** Наиболее широкое применение нашли следующие виды осадительного титрования:

1. Аргентометрия. Титрант - нитрат серебра, используется для количественного анализа хлоридов, бромидов и йодидов.

2. Тиоцианометрия (Роданометрия или метод Фольгарда) титрант – тиоцианат аммония, используется для количественного определения ионов серебра.

3. Меркурометрия: титрант – нитрат ртути (I), используется для определения галоидов.  $\text{Ind}[\text{FeNCS}]^{2+}$  обесцвечивается, дифенилмарбазон адсорбируясь образует осадок интенсивного синего цвета.

4. Сульфатометрия: титрант серная кислота, используется для определения солей бария.

Чувствительность метода осадительного титрования определяется произведением растворимости осадка. Чем меньше ПР осадка, тем меньше его растворимость и следовательно, больше чувствительность метода. Например: При взаимодействии нитрата серебра с хлоридами, бромиды и йодидами образуются нерастворимые в воде осадки.

$$\text{ПРАgCl}=1,8 \cdot 10^{-10}; \quad \text{ПРАgBr}=4,9 \cdot 10^{-13}; \quad \text{ПРАgJ}=1 \cdot 10^{-16};$$

Следовательно, точность аргентометрического определения йодид иона выше чем в предыдущих.

### **Реакции осаждения и растворения. Произведение растворимости.**

При изучении качественного анализа приходится постоянно иметь дело с реакциями осаждения и растворения осадков и пользоваться произведением растворимости.

Чтобы разобраться в этом понятии, рассмотрим пример.

Малорастворимую соль, например, хлорид серебра  $\text{AgCl}$ , поместим в стакан с водой. При соприкосновении соли с водой начинается процесс растворения, механизм которого можно представить так; ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , составляющие поверхностный слой кристаллической решетки  $\text{AgCl}$ , будут притягивать дипольные молекулы воды, и взаимодействуя с ними, начнут переходить в раствор в виде гидратированных ионов.

Гидратированные ионы по мере накопления будут сталкиваться с поверхности кристаллов осадка и, испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов будут в какой-то степени дегидратироваться и осаждаться. Следовательно, процесс растворения - обратимый процесс, сопровождающийся процессом осаждения и заканчивается

установлением гетерогенного равновесия: ионы в растворе - осадок малорастворимого вещества.

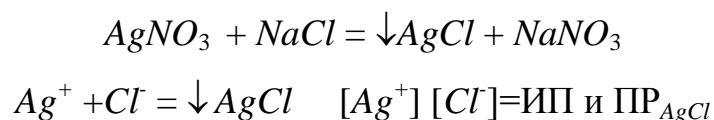
При этом скорость растворения осадка становится равной скорости осаждения ионов. Получается насыщенный раствор.

Применяя к этому гетерогенному равновесию закон действующих масс получим и зная, что концентрация твердой фазы не входит в выражение константы равновесия, можно написать:

$$[Ag^+][Cl^-] = const$$

Из этого уравнения следует: в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре, эта величина называется произведением растворимости и обозначается ПР  $ПР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$

Правило произведения растворимости имеет большое значение, так как оно позволяет решать многочисленные вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях. О возможности образования, выпадения и растворения осадков можно судить по ионному произведению (ИП). Ионное произведение рассчитывают так же, как и ПР, с той лишь разницей, что перемножают не равновесные, а начальные концентрации ионов, образующие трудно растворимый электролит. Осадок труднорастворимого электролита образуется при химических реакциях только тогда, когда произведения концентрации его ионов (ИП) превысит величину произведения растворимости этого соединения.



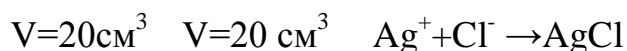
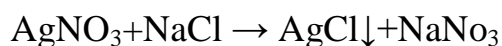
При  $ИП < ПР$  труднорастворимый электролит не образуется и осадок не выпадает. При  $ИП = ПР$  труднорастворимый электролит образуется, но осадок не выпадает. При  $ИП > ПР$  наблюдается выпадение из раствора осадка труднорастворимого электролита.



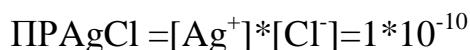
## Кривые осадительного титрования

Значение кривых осадительного титрования заключается в том, что они позволяют проследить динамику осадительного титрования и выбрать нужный индикатор.

Принцип построения кривой титрования здесь таков же, как при построении кривой титрования в методе нейтрализации, по ординате – показатель концентрации титруемого вещества от количества прибавленного титранта. Рассмотрим построение кривой титрования 20 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора хлорида натрия с 20 см<sup>3</sup> децинормальным раствором нитрата серебра.



Вспомним:



Прологорифмуем:

$$\lg[\text{Ag}^+] + \lg[\text{Cl}^-] = 1 * 10^{-10}$$

$$-\lg[\text{Ag}^+] + (-\lg[\text{Cl}^-]) = 10$$

$$p\text{Ag} + p\text{Cl} = 10 \quad p\text{Cl} = 10 - p\text{Ag}$$

1) Начало титрования:  $[\text{Cl}^-] = 0,1$ ;  $[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}}$ ;  $p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}}$ ;  $p\text{Cl} = 1$

2) Прибавлен 90% раствор нитрата серебра, осталось 10% хлорида натрия:

$$p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}} = -\lg 10^{-1} * 10/100 = -\lg 10^{-2} = 2$$

3) Прибавлен 99% раствор нитрата серебра, осталось недотитрованным 1% хлорида натрия:  $p\text{Cl} = -\lg 10^{-1} * 1/100 = -\lg 10^{-3} = 3$

4) Прибавлен 99,9% раствор нитрата серебра, осталось недотитрованным 0,1% хлорида натрия:  $p\text{Cl} = -\lg[\text{NaCl}] * 0,1/100 = -\lg 0,1 * 0,1/100 = -\lg 10^{-4} = 4$

$$p\text{Cl} = -\lg[0,1(1-0,1*19,98/0,1*20)] = -\lg[0,1(1-0,999)] = -\lg 1 * 10^{-4} = 4$$

5) В точке эквивалентности концентрация хлорид иона определяется из выражения произведения растворимости:  $\text{ПРАgCl} = [\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-] = 1 * 10^{-10}$ , поскольку  $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$   $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ ;

$$[\text{Cl}^-] = (\text{ПРАgCl})^{1/2} = (1 * 10^{-10})^{1/2} = 1 * 10^{-5} \quad p\text{Cl} = 5$$

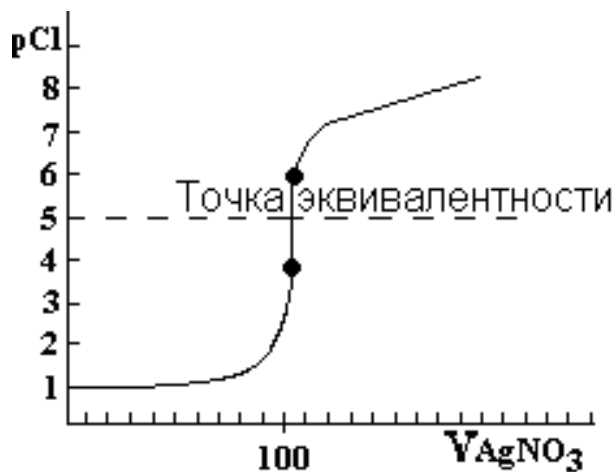
б) Прибавлен 100,1% раствор нитрата серебра, в титруемой смеси оказалось 1% избытка нитрата серебра:

$$pCl = pPPAgCl + \lg [AgNO_3] * 0,1/100 = 10 + \lg 0,1 * 0,1/100 = 10 + \lg 10^{-4} = 10 - 4 = 6$$

Результаты расчёта  $pCl^-$

N	$V_{AgNO_3}$	$[Cl^-]$	$Cl^-$	$P_{Ag^+}$
1	0	$10^{-1}$	1	-
2	90	$10^{-2}$	2	8
3	99	$10^{-3}$	3	7
4	99,9	$10^{-4}$	4	6
5	т.э 100	$10^{-5}$	5	5
6	100,1	$10^{-4}$ Изб[ $Ag^+$ ]	6	4

Кривая титрования



Сколько  $cm^3$  составляет 0,1% титранта от общего количества  $20 cm^3$  - 100%

$$V 20 * 0,1/100 = 2/100 = 0,02 cm^3, \text{ т.е. это составляет } 0,5 \text{ капли}$$

Поскольку 0,5 капли добавить невозможно, то добавление последней капли приводит к 0,1% избытку титранта в титруемой смеси и при этом происходит скачок  $pCl$  от 4 до 6, т.е. на 2 единицы сразу, тогда как предыдущие прибавления титранта не приводили к столь резкому изменению ( $pCl$ ) показателя концентрации хлорид иона.

В методе нейтрализации величина скачка титрования была прямо пропорциональна константе диссоциации и концентрации титруемой кислоты или основания.

В методе оксидиметрии скачок был прямо пропорционален разнице стандартных потенциалов окислителя и восстановителя.

Величина скачка осадительного титрования зависит от концентрации титруемого раствора и величины произведения растворимости осадка.

$$\Delta pAg \sim C \sim 1/PPAgCl$$

***Зависимость скачка от концентрации титранта и анализируемого раствора.***

Титруем не 0,1, а 1н раствора NaCl с 1н AgNO<sub>3</sub>. У точки эквивалентности, когда прибавлено 99,9% нитрата серебра, остаётся 0,1% недотитрованной соли хлорида натрия.

$$\begin{array}{lll} 1г. экв. NaCl - 100\% & [Cl^-] = 1 * 0,1 / 100 = 0,001 = 1 * 10^{-3} \\ [Cl^-] & 0,1\% & pCl = 3 \end{array}$$

После прибавления 100,1% имеем избыток 1% нитрата серебра

$$\begin{array}{lll} 1г. экв. AgNO_3 \rightarrow 100\% & [Ag^+] = 1 * 0,1 / 100 = 0,001 = 1 * 10^{-3} \\ [Ag^+] \leftarrow 0,1\% & pAg^+ = 3 & pCl = 10 - 3 = 7 \end{array}$$

Как видим увеличение концентрации в 10 раз привело к увеличению скачка от 3 до 7 т.е. на 4 порядка 100% (вместо 2х), т.е. возросло в 2 раза

**Зависимость величины скачка титрования от ПР осадка.**

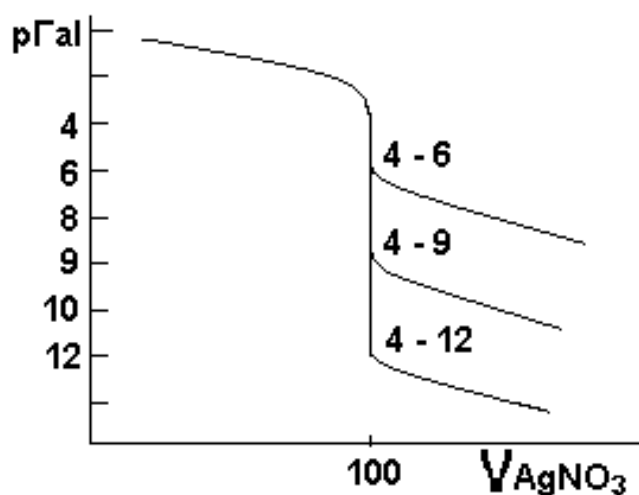
$KJ + AgNO_3 = AgJ \downarrow + KNO_3$        $ПРАgJ = 10^{-16}$        $pAg + pJ = 16$ . У точки эквивалентности, когда прибавлено 99,9% нитрата серебра осталось 0,1% йодида калия.

$$\begin{array}{lll} 0,1 KJ - 100 [J^-] = 0,1 * 0,1 / 100 = 10^{-4} [J^-] = 10^{-4} & pJ = 4 \\ [J^-] & 0,1\% & pAg^+ = 16 - 4 = 12 \\ ПРАgJ = 1 * 10^{-16} & & pAg + pJ = 16 \end{array}$$

При прибавлении 100,1% нитрата серебра, имеем 0,1% избытка иона серебра.

$$\begin{array}{lll} 1г. экв. Ag^+ - 100\% & [Ag^+] = 0,1 * 0,1 / 100 = 0,0001 = 1 * 10^{-4} \\ [Ag^+] \leftarrow 0,1\% & pAg^+ = 4 & pJ = 16 - 4 = 12 \end{array}$$

Т.е. скачок титрования  $\Delta J = 12 - 4 = 8$  составляет 8 единиц рGal.



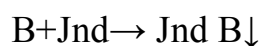
### Индикаторы осадительного титрования

В осадительном титровании применяют 3 типа индикаторов. Осадительные, металлохромные (т.е. комплексообразующие) и адсорбционные.

**1. Осадительные индикаторы** – образуют с титрантом цветное титрование. Пример – хромат калия.

Осадительные индикаторы можно применять лишь при выполнении следующих 2х условий:

а) Осадок титранта с индикатором должен растворяться лучше чем осадок титранта с веществом АВ.



Первое необходимое условие: осадок индикатора с титрантом должен образовываться только после практически полного осаждения вещества (А) титрантом, т.е. осадка - А В.

б) Осадок индикатора с титрантом должен образовываться в пределах концентрации соответствующих скачку титрования. Поэтому предварительно рассчитывают концентрацию титранта и осадительного индикатора, необходимую для срабатывания индикатора. Расчёт этот проводят исходя из выражения ПР или (Ks)

Например. Титруем 0,1 н NaCl с 0,1 AgNO<sub>3</sub>

При  $[Cl^-]=10^{-10}$  для образования  $AgCl$  достаточно.

$$[Ag^+] = PPAgCl/[Cl^-]=10^{-10}/10^{-1} = 10^{-9} \text{ г. ион/дм}^3 \quad [Cl^-]*[Ag^+]=10^{-9} * 10^{-1}$$

$PPAgCl$ , в точке эквивалентности  $[Ag^+]=\sqrt{PPAgCl} \sqrt{1*10^{-10}} = 1*10^{-5}$

Рассчитаем минимальную концентрацию индикатора хромата калия, необходимую для образования осадка в точке эквивалентности в методе Мора:

$$PP Ag_2CrO_4=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=1*10^{-12}$$

$$[CrO_4^{2-}]=1*10^{-12}/[Ag^+]^2=1*10^{-12}/(10^{-5})^2=1*10^{-2}$$

Такая концентрация хромат иона в точке эквивалентности достаточна для образования осадка хромата серебра, тогда как до точки эквивалента для  $[Ag^+]<10^{-5}$  вышеуказанная концентрация хромат иона недостаточна для образования осадка хромата серебра, так как

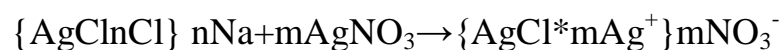
$$ИП = CCrO_4^{-2} * C^2 Ag^+ = 1*10^{-2} * (1*10^{-6})^2 = 1*10^{-2} * 1*10^{-12} = 1*10^{-14}$$

$ИП Ag_2CrO_4=1*10^{-14} < PPAg_2CrO_4=1*10^{-12}$  ионное произведение меньше величины произведения растворимости.

**2) Металлохромные индикаторы** - дают с титрантом цветной комплекс в точке эквивалентности. При изменении или появлении цвета раствора титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса  $[BJnd]$  должна быть меньше чем устойчивость осадка  $AB$ , так как в противном случае комплекс образуется раньше осадка  $AB$ . Пример – использование железа (III) в тиоцианатометрическом титровании.

**3) Адсорбционные индикаторы** – в растворах ионизируются, образуя поляризующиеся ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц – поляризаторов. (Метод Фаянса).

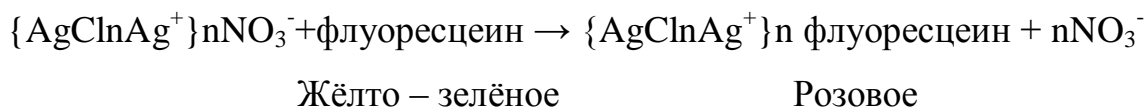
Частички осадка, получившиеся в ходе титрования адсорбируют на себе до точки эквивалента избыток осадителя:  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow \{AgCl * nCl^-\} nNa^+$  После точки эквивалентности:



К адсорбционным индикаторам относятся флуоресцеин и эозин. Адсорбционная способность анионов уменьшаются в ряду:  $I^- > Br^- > NCS^- > \text{эозин}$

>Cl<флуоресцеин>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Следовательно, при титровании хлорид ионов нельзя использовать эозин.

Механизм изменения окраски адсорбционного индикатора сводится к следующему: как показано выше, после точки эквивалентности меняется заряд мицеллы из-за десорбции адсорбционного слоя галогенид иона и адсорбции к осадку катионов серебра, что приводит к изменению слоя противоиона катиона металла на анион кислоты (нитрат ионы). Поскольку адсорбционная способность к осадку у адсорбционных индикаторов выше чем нитрат иона, индикатор адсорбируется на поверхность осадка, при этом деформируется его электронное облако, что приводит к изменению цвета индикатора (осадка). Таким образом:

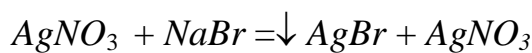
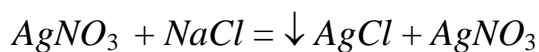


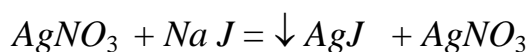
В зависимости от применяемых рабочих растворов различают следующие виды осадительного титрования: аргентометрическое: титрант-раствор  $AgNO_3$ ; тиоцианатометрическое (роданометрическое): титрант-раствор  $NH_4SCN$ ; ртутнометрическое: титрант-раствор  $Hg_2(NO_3)_2$ , меркуриметрическое: титрант-раствор  $Hg(NO_3)_2$ , сульфатометрическое: титранты-растворы  $BaCl_2$  или раствор  $H_2SO_4$ .

### **Аргентометрическое титрование и индикаторы аргентометрии.**

**Сущность метода:** Метод основан на реакции осаждения галогенидов нитратом серебра.

Аргентометрическое титрование применяют для анализа солей - галогеноводородных кислот - хлоридов, бромидов и йодидов щелочных и щелочноземельных металлов и неорганических оснований, а также солей серебра. При взаимодействии  $AgNO_3$ , с хлоридами, бромидами, йодидами образуются нерастворимые в воде осадки  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ,





Рабочим раствором, титрантом является 0,1 н или 0,05 н раствор нитрата серебра, его можно приготовить по точной навеске. При необходимости титруют 0,1 н раствором NaCl. Следовательно, установочным веществом является хлорид натрия. Титр соответствия хлорида натрия по нитрату серебра.

$$T_{NaCl/AgNO_3} = N_{NaCl} * \mathcal{E}_{AgNO_3} / 1000 = 0,1 * 169,8 / 1000 = 0,01698 \text{ г/см}^3$$

**Индикаторы.** Точка эквивалентности в методах осаждения определяется с помощью специальных индикаторов, которые изменяют окраску осадка или раствора. В осадительном титровании применяют три типа индикаторов - осадительные, металлохромные (комплексообразующие) адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование.

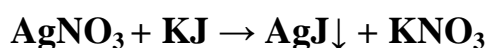
При этом важно, чтобы были выполнены два условия: а) осадок титранта с индикатором должен лучше растворяться, чем осадок титранта с определяемым ионом; б) осадок с индикатором должен образоваться в пределах скачка титрования. На применении таких индикаторов основан метод Мора.

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс в растворе, но только после окончания основной реакции. При появлении цвета титрование заканчивают. Такой индикатор применяют в методе Фольгарда. Титрантом в методе аргентометрии служит 0,1 н  $AgNO_3$ . Из 0,1 н раствора в случае необходимости разведением готовят 0,05 н, 0,02 н, 0,01 н растворы нитрата серебра.

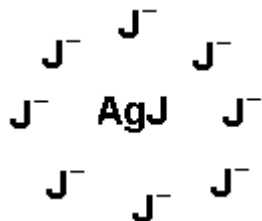
### **Виды аргентометрического титрования.**

Различают 3 варианта аргентометрического титрования в зависимости от применяемого индикатора.

**1. Безиндикаторный метод Гей-Люссака** является безиндикаторным методом, точку эквивалентности устанавливают, по прекращению образования осадка от прибавления новой порции титранта осадителя нитрата серебра:



До точки эквивалентности в титруемой смеси имеются ионы, одноименные с осадком. Образующийся осадок  $\text{AgJ}$  адсорбирует на своей поверхности избыточные одноименные йодид ионы, имеющиеся в недотитрованном растворе, и образуют заряженные мицеллы.



Эти одноименно заряженные частицы отталкиваются между собой, и раствор над осадком будет мутным. В точке эквивалентности, когда среагировали точно, равные количества нитрата серебра и йодида калия, раствор над осадком будет прозрачным, следовательно, просветление раствора у точки эквивалентности связано с тем, что в титруемой смеси отсутствует избыточное количество как титранта, так и титруемого вещества.

После точки эквивалентности в титруемой смеси преобладают ионы серебра, которые адсорбируясь на поверхности осадка йодида серебра, снова вызывают помутнение раствора из-за образования мицелл иного состава и заряда. Задача заключается в том, чтобы при титровании уловить момент просветления раствора над осадком, что соответствует точке эквивалентности.

Для этого вблизи точки эквивалентности, после добавления очередной капли титранта перемешивают и выжидают полного оседания образовавшегося осадка. Затем добавляют следующую каплю титранта осадителя и внимательно следят за образованием мути в месте соприкосновения титранта и титруемым раствором. Расход титранта, соответствующий моменту просветления соответствует точке эквивалентности.

Преимущества и недостатки метода:

1. Является одним из точных методов для определения галоидов.
2. Является безиндикаторным.
3. Применим как в сильно кислых средах, так и в окрашенных растворах.

Недостатки метода.



1. Требуется большая затрата времени.
2. Требуется большого терпения и навыка.

Поэтому этот способ не нашёл широкого применения.

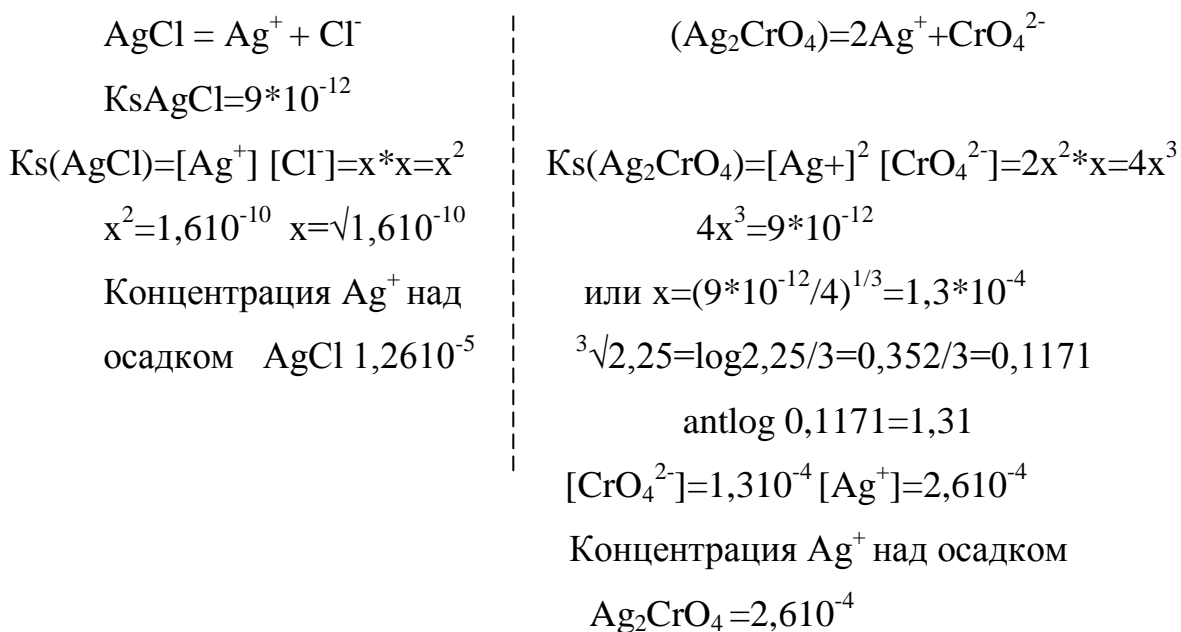
## 2. Аргентометрическое титрование с применением осадительного индикатора - метод Мора.

Сущность: Основано на реакции образования осадка кирпично-красного цвета в точке эквивалентности с индикатором хромата калия.

Метод предназначен для определения хлоридов и бромидов. Количество йодид и тиоцианат ионов этим методом определить нельзя, так как осадки йодида и тиоцианата серебра адсорбируют индикатор хромат ион, и осадок окрашивается уже не достигая точки эквивалентности.

Таким образом, метод Мора отличается от метода Гей-Люссака тем, что точку эквивалентности определяют с помощью 5% раствора осадительного индикатора хромата калия. Первая же избыточная капля нитрата серебра реагирует с индикатором, образуя осадок кирпично-красного цвета:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$

Хромат и хлорид серебра имеют не одинаковый стехиометрический состав. Рассчитаем концентрацию иона серебра в растворе над осадками и докажем, что образование хромата серебра происходит только после практически полного осаждения хлорида серебра.



Для выпадения осадка хлорида серебра из 0,1 н раствора хлорида натрия достаточно  $[Ag^+] = 10^{-10}/10^{-1} = 10^{-9}$  г ион/л ионов серебра, тогда как такая концентрация  $[Ag^+] = 10^{-9}$  не достаточна для образования осадка иона серебра с индикатором хромат ионов, потому что концентрация  $[Ag^+] = 10^{-9}$  ниже критической, пороговой концентрации, необходимой для образования осадка хромата серебра.

$$Ks(Ag_2CrO_4) = 10^{-12} > [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = [10^{-9}]^2 10^{-2} = 10^{-18} * 10^{-2} = 10^{-20}$$

Концентрация иона серебра в точке эквивалентности определяется величиной  $K_S$  и равна  $[Ag^+] = [Cl^-] = X^2 = K_S(AgCl) X^2 = 10^{-10}$ , т.е. в точке эквивалентности  $[Ag^+] = 10^{-5}$

Рассчитаем минимальную концентрацию индикаторного иона для образования осадка  $Ag_2CrO_4$  при концентрации иона серебра, соответствующей скачку титрования, т.е. при:

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1 * 10^{-12}; \quad [CrO_4^{2-}] = 10^{-12} / [Ag^+] = 10^{-12} / 10^{-10} = 1 * 10^{-2}$$

В качестве раствора в титруемый раствор добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора  $K_2CrO_4$ .

Докажем что при добавлении такого количества индикатора в титруемом растворе обеспечивается  $[CrO_4^{2-}] = 1 * 10^{-12}$  моль/л

$$\text{в } 100 \text{ гр раствора} - 5 \text{ г } K_2CrO_4 \quad a = 5 * 0,5 / 100 = 0,025 \text{ г}$$

$$\text{в } 0,5 \text{ гр. раствора} \quad a$$

$$C_{K_2CrO_4} = m * 1000 / M * V = 0,025 * 1000 / 194 * 20 = 25 / 3880 = 6,510^{-3}$$

Достаточно ли  $[Ag^+] = 1,2610^{-5}$  для образования кирпично-красного осадка при данной концентрации хромат иона:

$$[Ag^+]^2 * [CrO_4^{2-}] = (1,2610^{-5})^2 * 6,510^{-3} = 1,59 * 10^{-10} * 6,5 * 10^{-3} = 10,33 * 10^{-13}$$

$$= 1 * 10^{-12} \leq K_S(Ag_2CrO_4) = 9 * 10^{-12} \quad \text{Выпадает осадок } Ag_2CrO_4 \text{ т.к. ионное}$$

произведение после достижения точки эквивалентности в пределах скачка титрования становится больше произведения растворимости.

$$[10^{-4}]^2 * [10^{-3}] = 10^{-8} * 10^{-3} = 10^{-11} > 9 * 10^{-12}$$

Рассчитаем % содержания  $Cl^-$ , остающегося недотитрованным в точке эквивалентности.

Из  $KS(AgCl)[Cl] = KS(AgCl)/[Ag^+] = 1,6 \cdot 10^{-10} / 1,26 \cdot 10^{-5} = 1,26 \cdot 10^{-5}$

В точке эквивалентности  $[Cl] = 1,26 \cdot 10^{-5}$

%  $[Cl] = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 0,1 = 0,01\%$  Cl остаётся недотитрованным, это в пределах точности титриметрического анализа.

Таким образом, из расчётов следует 3 важных вывода:

1. Образование осадка хлорида серебра начинается в 0,1 растворе хлорида натрия при концентрации серебра  $= 10^{-9}$

2. Образование осадка индикатора хромата серебра начинается при  $[Ag^+] > 10^{-5}$

3. К началу образования осадка кирпично-красного цвета индикатора  $Ag_2CrO_4$  количество недотитрованных хлорид ионов составляет не более 0,01%

Преимущество метода Мора: удобно устанавливать точку эквивалентности, поскольку образуется цветной осадок.

Недостаток метода Мора: Метод применяем только в нейтральной среде. В кислой среде осадок индикатора  $Ag_2CrO_4$  растворяется, а в щелочной среде ион серебра выпадает в осадок в виде оксида.

### **3. Аргентометрическое титрование с применением адсорбционного индикатора (метод Фаянса).**

Основано на применении адсорбционных индикаторов Эозина и Флуоресцеина, которые адсорбируясь к мицелле, изменяют свою окраску. Анионы индикаторов адсорбируют сильнее чем нитрат ионы. При этом происходит деформация электронной оболочки индикатора, в результате которой изменяется цвет осадка.

Адсорбционным называют индикаторы изменяющие свою окраску при замещении внешнесферного аниона мицеллы осадка.

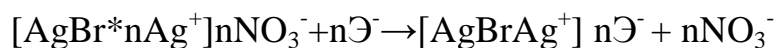
Метод Фаянса широко применяется в Фармакопейном анализе.

Основным условием применения адсорбционного индикатора является то, что анионы индикатора не должны адсорбироваться к осадку сильнее, чем определяемые ионы.

Например, Эозин нельзя применять при определении хлорид ионов, так как эозин адсорбируется сильнее, чем хлорид ион, изменение окраски произойдёт в самом начале титрования.

$K_{\text{флуор}}=10^{-8}$  только в нейтральной и слабощелочной 7-10. Эозин более сильная кислота и титрование можно проводить даже в кислой среде с pH –

В точке эквивалентности:

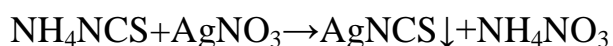


Желтый

зелёный

### **Тиоцианатометрия (Роданотометрия). Метод Фольгарда.**

Основано на реакции осаждения иона серебра с роданидом аммония.



$$K_s = 1 \cdot 10^{-12}$$

Индикатор:-

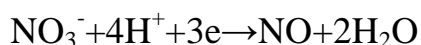
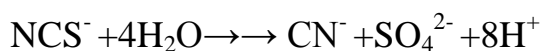
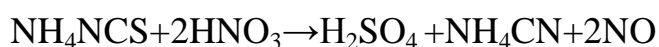
- Применяют металлохромный индикатор железо аммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или другой соли Fe (III)

Fe (III) в точке эквивалентности, реагируя с избытком титранта тиоцианата аммония, образует комплексное соединение кроваво-красного цвета.

Условие: - **Среда при тиоцианатометрическом титровании должна быть слабо кислая по следующей причине:**

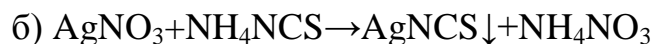
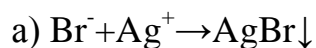
1) В нейтральной среде соль железа (III), выполняющая роль металлохромного индикатора, гидролизуеться.

2) В азотнокислой среде тиоцианатная группа окисляется до  $\text{CN}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов отдавая 6 электронов.



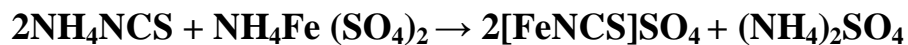
3) Для предотвращения реакции гидролиза создают слабо кислую среду.

**Схема анализа по методу Фольгарда.**



остаток

в) Избыточная капля титранта, реагируя с индикатором вызывает красную окраску.



красный

$$m_{\text{Br}_2} = \frac{\Delta_{\text{Br}_2} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - N_{\text{NH}_4\text{NCS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{NCS}}}{1000};$$

Метод Фольгарда не применим в присутствии солей, которые образуют нерастворимые осадки с тиоцианат ионом. Метод не применим так же в присутствии соли окислителей.

Задача из фармакопеи: Определение массовой доли нитрата серебра проводится прямым тиоцианатометрическим титрованием.

Точную вывеску растворяют в мерной колбе объемом W и его аликвотный объем титруют тиоцианатом аммония в присутствии индикатора железо аммонийного квасца. Расчет проводят по формулам:

$$\% \text{Ag} = \frac{\Delta_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{NCS}} \cdot V_{\text{NCS}} \cdot W}{100 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

$$\% \text{Ag} = \frac{K_{\text{NCS}} \cdot T_{\text{NCS}} / \text{Ag} \cdot V_{\text{NCS}} \cdot 100 \cdot W}{a \cdot V_{\text{алк}}}$$

### Ртутрометрическое титрование

Основано на реакции осаждения галлоидов нитратом ртути (I), одновалентной ртутью.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ ;  $K_S = 1 \cdot 10^{-18}$ . Применяется для количественного определения галоидов. Индикатор – комплексное соединение тиоцианата железа (III). В точке эквивалентности избыточная капля титранта нитрата ртути (I) образует мало растворимое соединение, разрушив комплексный ион красного цвета:



красн

бесцветный

Адсорбционный индикатор дифенилкарбазон сорбируясь на поверхности митцеллы осадка  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{Hg}_2^{+2}] \cdot \text{Jnd}$  восстанавливается до дифенилкарбазона белый цвет осадка изменяется в синий.

**Ход анализа.** В титруемый раствор хлорида натрия добавляют 1 мл 0,05 н раствора тиоцианата и 2-3 мл концентрированного раствора нитрата железа (III). Появляется красное окрашивание, вследствие образования комплексного иона. Красная окраска титруемого раствора не исчезает при титровании пока в ней имеются хлорид ионы. Титруют до исчезновения красной окраски индикатора  $[\text{FeNCS}]^{2+}$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{E_{\text{NaCl}} \cdot N_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}}{1000};$$

***Преимущества метода:***

1) Меркурометрия экономически более выгодна и более чувствительна чем аргентометрия.

2) Применима даже в сильно кислых средах, комплекс устойчив, а осадок не растворим.

*Недостаток* – основной недостаток меркурометрии – это ядовитость солей ртути.

## **XIX. КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

### **Комплексыметрия**

Комплексыметрия – титриметрический анализ основанный на использовании реакции комплексообразования между определяемыми компонентом анализируемого раствора и титрантом:  $M + nL = ML_n$

где M – катион металла (без указания заряда), L – лиганд находящийся в растворе титранта.

Примеры: Определение цианид ионов  $\text{CN}^-$  титрованием анализируемого раствора содержащего цианид – ионы, стандартным раствором нитрата серебра. С начала прибавления титранта и до ТЭ образуется растворимый цианидный комплекс серебра (I)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  по схеме  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . По достижении

точки эквивалентности (ТЭ) дальнейшее прибавление избыточного титранта приводит к образованию осадка цианида серебра:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{AgCN}\downarrow$ . Конечная точка титрования (КТТ) фиксируется по появлению мути осадка  $\text{AgCN}$ .

*Определение катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$*  - титрованием стандартным раствором комплексона динатриевой соли этилендиамина тетраацетата ЭДТА –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  где символом  $\text{H}_2\text{Y}$  обозначают четырёхосновную молекулу ЭДТА.  $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{CaY}^{2-} + 2\text{H}^+$

### **Требования к реакциям комплексиметрии и их классификация.**

**Требования: 1. Стехиометричность.** В реакции должен образоваться один продукт, точно определенного состава. Побочные реакции должны отсутствовать.

**2. Полнота протекания реакции.** Реакция должна протекать практически до конца, т.е. на 99,99%. Для этого устойчивость образующегося комплекса  $\text{ML}$  должен быть наибольшая  $\beta \geq 10^8$

3. Реакция комплексообразования должна протекать быстро, *равновесие должно устанавливаться мгновенно.*

4. реакция должна обеспечивать *отчётливую фиксацию КТТ.*

**Классификация:** Методы комплексиметрии классифицируют в зависимости от природы титранта

**а) Меркуриметрия или меркуриметрическое титрование** – метод основанный на использовании реакций образования растворимых устойчивых, слабодиссоциирующихся комплексов ртути (II), формально содержащих катион  $\text{Hg}^{2+}$

**б) Цианометрия или цианометрическое титрование** – основан на образовании растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы  $\text{CN}^-$ , например, серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля.

в) *Фторометрия или фторометрическое титрование* – основан на образовании фторидных комплексов, алюминия, циркония (IV), тория (IV).

г) *Комплексонометрия или комплексонометрическое титрование* – основан на использовании реакции образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонометрическими реагентами.

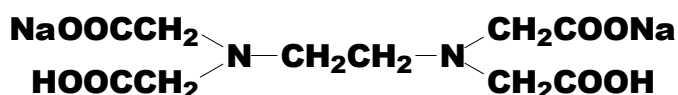
Из всех методов комплексонометрии наиболее распространено комплексонометрия.

**Комплексоны и комплексоновы:** Комплексонометрическое титрование основано на реакции образования прочных внутрикомплексных соединений - ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами.

В качестве комплексообразующих реагентов широко используется аминополикарбоновые кислоты, предложенные в 1944 г. Шварценбахом. Благодаря их высокой комплексообразующей способности, эти кислоты называют комплексонометрическими, а метод часто называют комплексонометрическим титрованием. Комплексы ионов металлов с комплексонометрическими реагентами называют комплексоновыми.

## 2. Комплексоны и их применение в анализе.

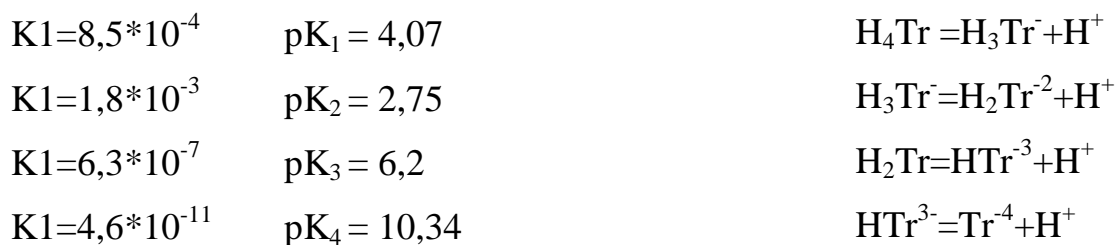
Применяют следующие комплексоны: Комплексон I, Комплексон II, Нитрилтриуксусная кислота (четырёхдентатный лиганд), Этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТУК (шестидентатный лиганд), Комплексон III (Динатриевая кислота ЭДТА, торговое название Трилон Б):



Многие ионы металлов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т.д., образуют устойчивые бесцветные комплексы хорошо растворимые в воде. Всё это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

ЭДТА – является четырехпротонной кислотой, которая ионизируется по четырём ступеням



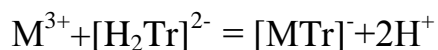
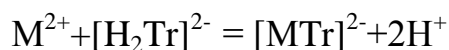


Константа равновесия (депротонизации) 2х первых ступеней значительно больше 2х последующих. Поэтому в кислой среде  $pH = 4-5$  ЭДТА частично депротонируется и находится в виде  $[H_2Tr]^{2-}$  двухзарядного аниона.

В слабощелочной среде ( $pH=8-9$ ) под влиянием гидроксил ионов идёт дальнейшее депротонирование и образуется трёхзарядный анион ЭДТА  $[HTr]^{3-}$ , а в сильнощелочной среде ( $pH>12$ ) происходит полное депротонирование всех 4 протонов с образованием 4х зарядного аниона.

Следовательно, для образования комплекса трилона и ионом металла необходима слабощелочная среда, так как в кислой среде трилон находится в протонированной форме.

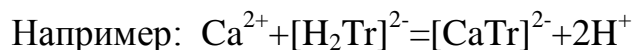
Взаимодействие 2х и 3х зарядных ионов металлов с трилоном Б выражают следующими уравнениями:



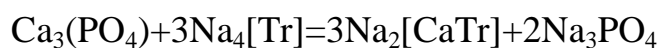
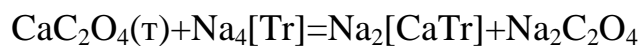
Для того чтобы эти реакции шли до конца, нужно связать выделяющиеся ионы водорода в мало диссоциируемое соединение.

Для этой цели используют аммиачную смесь.

Таким образом, реакции между катионами металлов и молекулами комплексов отвечают стехиометрическому соотношению 1:1.



Растворение осадков кальция трилоном Б в щелочной среде происходит по уравнению:



## Устойчивость комплексов и факторы, влияющие на их устойчивость.

Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА зависит от природы иона металла, его заряда, электронной конфигурации и меняется в зависимости от рН среды.

Трилон Б образует наиболее устойчивые комплексы с многозарядными р и d элементами.

	Кнест	lgβ
$[B_1Tr]^-$	$1,25 \cdot 10^{-28}$	27,9
$[FeTr]^-$	$2,8 \cdot 10^{-26}$	25,1
$[CrTr]^-$	$1 \cdot 10^{-23}$	23,0

Благодаря чрезвычайно большой устойчивости эти комплексы могут образоваться даже в кислой среде и потому определение 3х зарядных катионов можно проводить в кислой среде.

Ионы S элементов образуют менее прочные комплексы.

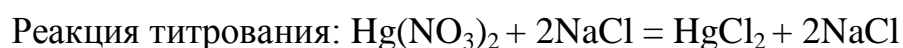
$[BaTr]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,8
$[MgTr]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
$[CaTr]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-11}$	10,7

Комплексонометрическое титрование этих металлов нужно проводить только в слабощелочной среде. В комплексонометрическом титровании используют специальные металлохромные индикаторы, которые образуют с определяемыми катионами окрашенные комплексы, менее устойчивые чем бесцветные комплексы трилона Б.

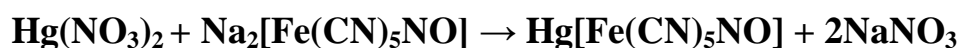
## Меркуриметрическое титрование

Основано на определении галогенидов металлов нитратом ртути (II), который образует растворимые, но плохо диссоциируемые соли.

Титрант – нитрат ртути (II), стандарт – хлорид натрия. Индикатор – нитропруссид натрия



В точке эквивалентности:

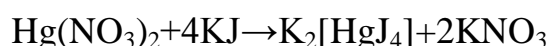


Белая муть

При достижении точки эквивалентности ионы ртути (II) образуют с индикатором осадок в виде белого помутнения раствора.

Дифенилкарбазон адсорбционный индикатор с катионом ртути (II) образует комплекс присоединения синего цвета.

КТТ меркуриметрического титрования йодид ионов определяют образованием красного осадка



бесцветная

В точке эквивалентности  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2[\text{HgJ}_4] \rightarrow 2\text{KNO}_3 + 2\text{HgJ}_2 \downarrow$  красный.

### Кривые комплексометрического титрования.

Комплексометрическое титрование является частным случаем комплексиметрического титрования, в которой в качестве титранта используются комплексоны - полидентатные лиганды, образующие бесцветные, но прочные комплексные соединения (комплексоны), хорошо растворимые в воде.

**Кривая титрования, его построение и анализ.** Кривая комплексометрического титрования, это графическая зависимость показателя концентрации титруемого иона от объёма (или процента), добавленного титранта.



1. Начало титрования. В титруемой смеси только 0,1 н раствор хлорида кальция:  $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ;  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 = 1 \cdot 10^{-1}$ ;  $\text{pCa} = 1$  или  **$\text{pCa} = -\lg[\text{CaCl}_2]$** ;

2. Прибавлено 90% Трилона-Б, следовательно, остался недотитрованным 10% хлорида кальция. Исходная концентрация хлорида кальция 0,1 г-экв.  $\rightarrow$  100%:  $[\text{Ca}^{2+}] \leftarrow 10\%$ ;  $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \cdot 0,1 / 100 = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2}$ ;

$$\text{pCa} = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = - (0 + (-2) \lg 10) = 2.$$

3. Прибавлено 99% Трилона Б, остался 1% хлорида кальция недотитрованным. Следовательно: Исходная концентрация хлорида кальция 0,1 г-экв. → 100%:  $[Ca^{+2}] \leftarrow 1\%$ ;  $[Ca^{2+}] = 0,1 \cdot 1\% / 100 = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $pCa = 3$  или  $pCa = -\lg 10^{-3} = 3$ .

4. Прибавлено 99,9% Трилона-Б, остался недотитрованным 0,1% хлорида кальция, что составляет:  $0,1 \rightarrow 100\%$ .

Начало скачка титрования  $[Ca^{+2}] \leftarrow 0,1\%$

$$[Ca^{2+}] = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}; pCa = -\lg 1 \cdot 10^{-4} = 4; pCa = 4.$$

Для достижения точки эквивалентности нужно добавить 0,1% Трилона Б, что составляет 0,02 мл от 20 мл, это объём 0,5 капли, поэтому, добавляя 1 каплю, имеем 0,1% избытка Трилона Б. Однако, величину pCa для точки эквивалентности можно вычислить теоретически из выражения “Константы нестойкости”.

5. Прибавили 100,1% трилона Б, 0,1% избытка трилона. Исходная концентрация трилона составляет → 100%. 0,1 г-экв → 100%.

$$[Tg^{-4}] = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}; [Tg^{-4}] \leftarrow 0,1\%; [Ca^{+2}] = K_H\{[CaTg]^{2-}\} / [Tg^{-4}] = 2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1 / 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-8}. \quad pCa = 7,7.$$

Конец скачка титрования  **$pCa = pK_H + pK_{ск} - p[Tg^{-4}] = 10,7 + 1 - 4 = 7,7$**

6. Прибавили 101% трилона Б, в титруемой колбе оказался 1% избытка трилона Б.  $0,1 Tg^{-4} \rightarrow 100\%$ ;  $[Tg^{-4}] \leftarrow 1\%$  избытка.  $0,1 \cdot 1$ ;  $2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1$ ;  $[Tg^{-4}] = 100 = 10^{-3}$ ,  $[Ca^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-9}$ ;  $pCa = 8,7$ .

Следовательно, при добавлении последней капли титранта Трилона Б, pCa изменяется резко от 4 до 7,7, скачек на 3,7. Выбранный металлохромный индикатор должен образовать цветной комплекс в пределах pCa, составляющих скачку титрования.

Таким образом, **принцип металлохромного индикатора в комплексометрии** сводится к следующему:

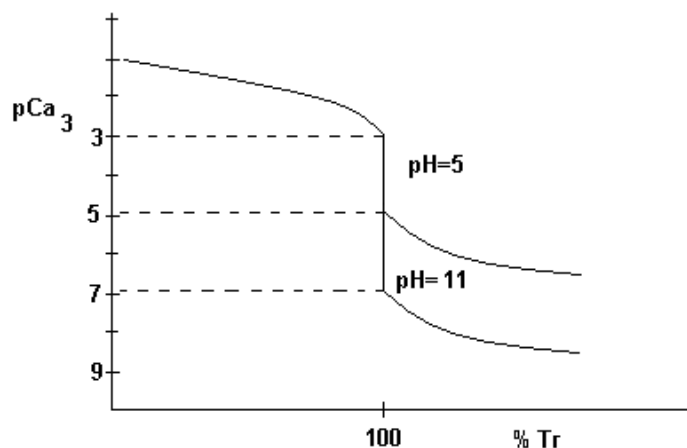
1) Металлохромный индикатор должен образовать с определяемым катионом цветной комплекс, менее устойчивый чем комплекс с трилоном Б.

2) Индикатор должен быть чувствительным к малым концентрациям определяемого иона, соответствующий скачку титрования.

### Факторы, влияющие на величину скачки титрования.

На величину скачка титрования в методе комплексонометрии значительно влияет рН среды и константа образования комплекса иона, металла с трилоном Б.

Например: При титровании ионов кальция в слабо кислой среде скачок титрования мало заметен, величина скачка всего лишь 2 порядка, тогда как в щелочной среде скачка составляет 4 порядка.



Это объясняется увеличением устойчивости комплекса трилона в щелочной среде.

В тоже время для многих катионов d-элементов

никеля (II), свинца (II) и висмута (III) наблюдается скачок титрования даже при рН=5. Причина тому большая устойчивость их комплексов с трилоном Б, (например,  $[BiTg] K_n = 1 \cdot 10^{-28}$ ). Этот комплекс настолько устойчив, что даже в кислой среде трилон, замещая протоны, образует прочный комплекс.

Следовательно, катионы S-элементов, образующие с комплексонами менее устойчивые соединения, титруются в щелочной среде. А катионы, обладающие большим положительным зарядом, образующие более прочные комплексы, могут быть оттитрованы и в слабо кислой среде. Из выше указанного следует два важных вывода:

1. Величина скачка титрования при одном и том же значении рН титруемого раствора тем больше, чем больше константа устойчивости

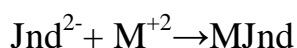
образующегося комплекса. Более устойчивым комплексам трилона Б соответствуют большие скачки титрования.

2. Увеличение рН титруемого раствора способствует увеличению скачка титрования.

### Металлохромный индикатор

Точку эквивалентности в комплексометрии определяют с помощью металлохромных индикаторов, которые в свободном виде обладают одним, а в закомплексованном виде другим цветом.

Комплекс индикатора характеризуются своей константой устойчивости.

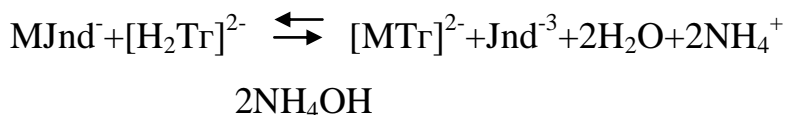


$$\beta = [\text{MJnd}^{2-}] / [\text{Jnd}^{2-}] / [\text{M}^{2+}] \quad K_{\text{H}} = [\text{Jnd}^{2-}] [\text{M}_1^{2+}] / [\text{MJnd}]$$

Необходимым условием применимости металлохромного индикатора является то, что устойчивость комплекса индикатора должна быть меньше устойчивости комплексоаната.

$$\beta[\text{MTr}]^{2-} > \beta[\text{MJnd}]$$

При добавлении индикатора к титруемому раствору соли металла образуется цветной комплекс иона металла с индикатором. Вблизи точки эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны с трилоном Б, последние порции трилона Б разрушают цветной комплекс и образуют бесцветный комплексоанат трилона Б.



При этом происходит освобождение аниона индикатора с изменением окраски раствора. Процесс высвобождения индикатора должен происходить у точки эквивалентности моментально, а это возможно при условии:

$$\beta[\text{MTr}]^{2-} / \beta\text{MJnd} = 10:$$

т.е. устойчивость комплексоаната  $\beta[\text{MTr}]^{2-}$  должен быть в 10 раз больше устойчивости цветного комплекса металла с индикатором

Другой важной характеристикой индикатора является интервал концентрации определяемого иона, при котором меняется окраска индикатора

$$\beta = \frac{[MJnd]}{[M^{2+}][Jnd^{-2}]} \quad [M^{2+}] = \frac{1}{\beta} * \frac{[MJnd]}{[Jnd^{-2}]};$$

$$\lg[M^{2+}] = -\lg\beta + \lg[MJnd] / [Jnd^{-2}]$$

$$-\lg[M^{2+}] = \lg\beta - \lg[MJnd] / [Jnd^{-2}]; \quad pM^{2+} = \lg\beta - \lg[MJnd] / [Jnd^{-2}]$$

Человеческий глаз различает один цвет от другого только при ее десятикратном избытке, таким образом, индикатора меняет свою окраску в пределах концентрации от  $[MJnd] / [Jnd] = 1/10$  до  $[MJnd] / [Jnd] = 10/1$

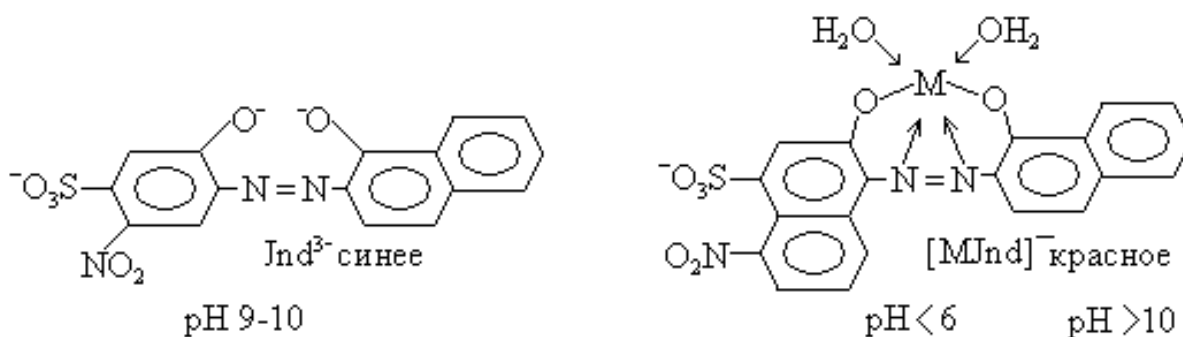
$$pM = \lg\beta + 1$$

$$pM = \lg\beta - 1$$

$$\Delta pM = \lg\beta \pm 1$$

Подбирают такой индикатор, что бы  $\lg\beta MJnd$  соответствовал скачку титрования.

Существует 150 разновидностей металлохромных индикаторов. Рассмотрим часто используемый индикатор эриохром чёрный(э.х.ч.)



ЭХЧ используют при комплексметрическом титровании  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  при рН 9-10

При более сильной щелочной среде устойчивость комплекса увеличивается настолько, что не наблюдается изменение окраски в точке эквивалентности, т.е. нарушается условия:  $\beta MJnd < \beta [MT\Gamma]^{2-}$  из-за  $\beta MJnd \approx \beta [MT\Gamma]^{2-}$

Таким образом, слабощелочная среда, создаваемая аммиачной буферной смесью, необходима:

1. Для связывания ионов водорода, образующихся при комплексообразовании катиона металла с трилоном Б, в малодиссоциируемую молекулу воды.

2. Для увеличения величины скачка титрования.

Для поддержания умеренной устойчивости комплекса индикатора  $\beta\text{MJnd}$  и сохранения соотношения  $\beta\text{MJnd} < \beta[\text{MTГ}]$

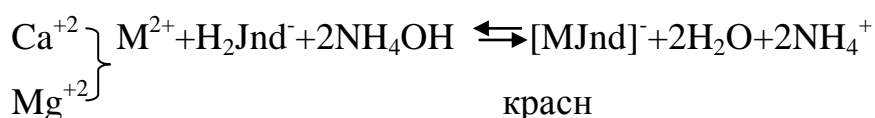
Индикатор используют в виде 0,05-0,5% спиртовых растворов. Из-за неустойчивости растворов часто используют сухую смесь ЭХЧ с хлоридом калия в соотношении 1:100. Перед титрованием в титруемую смесь вносят 20 мг индикатора (на кончике шпателя).

### Применение трилона Б в анализе.

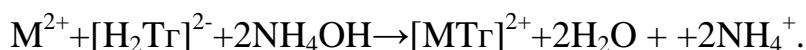
Титрантом в комплексонометрии является комплексон III - трилон Б. Стандарт 0,10 н и 0,05 н раствор  $\text{MgSO}_4$ . Индикатор – эрихром черный.

**Определение жесткости воды.** Мерой жесткости воды является количество миллиграмм эквивалентов ионов кальция и магния содержащиеся в одном литре воды и выражается в единицах мг.\*эquiv /л.

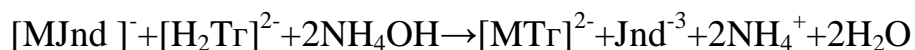
Ход определения: К 100 мл (точно) анализируемой воды, добавив 10 мл аммиачной буферной смеси, 20 мг ЭХЧ, нагревают до  $60^\circ$ , титруют трилоном Б.



Реакция титрования:



В точке эквивалентности:



Синее

Расчёт по формуле

$$\text{NH}_2\text{O} = \text{N} * \text{V} * 1000 / \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} * \text{мг. Эquiv./л.}$$

Качество воды по величине её жесткости:

- 1) Мягкая вода-до 3 мг экв/л.
- 2) Средней жесткости 3-6
- 3) Жесткая вода-6 мг экв/л.



При необходимости определения кальциевой и магниевой жесткости в отдельности используют 2 индикатора.

1. ЭХЧ- эриохром черный, как отмечено выше, позволяет определить суммарную жесткость.

2. Мурексид - также металлохромный индикатор, который в сильно щелочной среде ( $pH > 12$ ) с ионом кальция.

Для поддержания магниевой жесткости воды нужно вычесть кальциевую жесткость, определённую при использовании индикатора мурексида, из общей жёсткости воды, определённую, используя индикатор эриохром черный.

$$H_{Mg^{+2}} = H_{H_2O} - H_{Ca^{+2}}$$

Задача: Определить магниевую жесткость воды, если на титрование 100 мл ее в присутствии аммиачного буфера и индикатора эриохрома черного потребовалось 5,15 мл раствора трилона Б с  $N = 0,1001$ , а на титрование такой же порции воды в присутствии 20% раствора едкого натра и мурексида - 2,6 мл того же раствора трилона Б.

Решение: 1)  $H_{H_2O} = 5,15 \cdot 0,1001 \cdot 1000 / 100 = 5,15 \text{ мг. Экв/л}$

2)  $H_{Ca^{+2}} = 2,62 \cdot 0,1001 \cdot 1000 / 100 = 2,62 \text{ мг. Экв/л}$

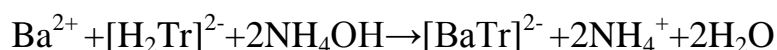
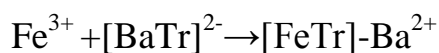
3)  $H_{Mg^{+2}} = 5,15 - 2,62 = 2,53 \text{ мг. Экв /л}$

### **Виды комплексиметрического титрования.**

1) Прямое титрование: Пример: определение жесткости воды. Точную аликвоту анализируемой воды титруют до перехода красной окраски в синезелёную.

2) Заместительное титрование применяют в случае, когда нет возможности подбора подходящего индикатора.

К раствору анализируемого катиона добавляют избыток менее прочного комплексоната и выделившийся катион металла титруют трилоном Б.



$$m_{\text{Fe}+3} = N_{\text{Tг}} * V_{\text{Tг}} * \text{Э} / 1000;$$

Комплексометрическое титрование используются в фармации при определении хлорида, глюконата, лактата, кальция, препаратов цинка, оксида и сульфат цинка,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  и др.

## XX. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ.

### Ограничения возможностей методов титрования в водных растворах.

До сих пор имели дело с титрованием в водных растворах, которое наряду с очевидными преимуществами имеет свои ограничения.

1. Очень мало диссоциируемые в воде слабые электролиты с константой диссоциации меньше  $10^{-7}$  или ( $\text{pK} > 7$ ) в воде не титруется по той причине, что скачок на их кривых титрования незначителен.

2. Смеси кислот, отличающиеся показателем константы диссоциации, менее чем на 4 порядка ( $\text{pK} < 4$ ) отдельно не титруются, так как их слабо заметные скачки титрования сливаются в одну общую.

3. Сильные кислоты и основания в смесях также отдельно не титруется



Катионы гидроксония титруются суммарно.

4. Многие лекарственные вещества в воде не растворимы.

### Сущность кислотно - основного титрования в неводных средах.

В неводных средах также можно проводить окислительно-восстановительное титрование, однако в форм. анализе часто используют кислотно - основное титрование.

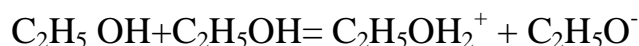
**Формулировка:** Титрование в неводных средах - это титрование в среде специально подобранного растворителя, практически не содержащей воды. Растворитель подбирается таким образом, чтобы он способствовал лучшей диссоциации анализируемого вещества.

## Классификация растворителей в кислотно-основном титровании.

В настоящее время существуют различные классификации растворителей, единой классификации нет. Наиболее часто применяется классификация растворителей на протонные и апротонные.

1) Протонные: (или протолитические) растворители обладают кислотно – основными свойствами и подвергаются автопротолизу.

Приведем примеры автопротолиза:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$



В общем виде реакцию автопротолиза любого растворителя (SH) можно записать в следующем виде  $\text{SH} + \text{SH}^- \rightarrow \text{SH}_2^+ + \text{S}^-$

Где  $\text{SH}_2^+$  ион лиония а  $\text{S}^-$  ион лиата молекулы растворителя.

Концентрационная константа равновесия:  $K_p = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2}$

В аналитической химии часто используют концентрационные выражения, поскольку систематические ошибки нивелируются при относительном сравнении. Однако следует помнить, что при использовании концентрационных выражений неизбежны ошибки в абсолютных величинах концентрации и при точных измерениях надо пользоваться термодинамическим выражением, учитывая активную концентрацию.  $K_p[\text{SH}]^2 = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$   
 $K_{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[\text{SH}]}$

**Константа автопротолиза** - величина постоянная при постоянной температуре.

Константа автопротолиза - малая величина, порядка от  $10^{-8}$  до  $10^{-30}$

В зависимости от способности принимать или отдавать протоны протолитические растворители в свою очередь делятся на: **нейтральные (амфипротонные), протогенные и прототфильные**

Нейтральные - это растворители с примерно одинаковой способностью принимать и отдавать протоны. Протогенные - с характерно выраженной способностью отдавать протоны. Т.е типичными протогенными растворителями являются такие безводные кислоты как серная, муравьиная,

уксусная, а также жидкий фтористый водород. Протогенные растворители повышают силу основания, но понижают силу кислотности. Давайте поразмышляем: тут проявляется конкурентная сила растворителя. Сравните основность анилина и кофеина в воде и в муравьиной кислоте.

	в H <sub>2</sub> O	в HCOOH	
pK анилин	9,42	0,44	ΔpK=9
pK кофеина	13,4	0,78	ΔpK=12

Как видно из приведённых данных pK в муравьиной кислоте возрастает соответственно на 9 и 12 порядков, т.е слабые основания в воде, становятся сильными в протогенном растворителе.

В связи с этим, для оценки силы кислоты или основания необходимо учесть среду в которой растворен данный протолит. Все сильные кислоты в безводной уксусной кислоты являются слабыми кислотами и более того их сила неодинакова. pK сильных кислот в ледяной уксусной кислоте.

Соляная pK = 8,55; Серая = 7,24; Азотная = 8,38.

Рассмотрим протофильные растворители - характеризующиеся выраженной способностью принимать протоны. В фарманализе используют следующие растворители: жидкий аммиак, этилендиамин, бутиламин, формамид и д.р. Протофильные растворители понижают силу оснований, а кислотные свойства растворенных в них веществ, как правило усиливаются. Давайте поразмышляем: если слабая кислота растворена в протофильном растворителе, *то её кислотность* повышается, из – за того что протофил отбирает его протон и способствует диссоциации. Апротонные растворители не проявляют кислотно – основные свойства и не подвергаются автопротолизу.

Типичные апротонные растворители: четырех хлористый углерод, хлораформ, бензол и некоторые другие растворители, такие как дихлорэтан с диэлектрической проницаемостью (ε) меньше 15 единиц.

## **Влияние природы растворителя на силу растворенного протолита.**

Рассмотрим весьма важные свойства, НИВЕЛИРУЮЩИЕ И ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ действия растворителей.

**Формулировка:** Нивелирующее действие растворителей - это выравнивание силы протолитов под влиянием растворителя.

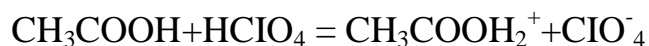
Дифференцирующие действия - это увеличения различий в силе протолитов под влиянием растворителя. Пример иллюстрации нивелирующего и дифференцирующего действия. Диссоциация осуществляется под влиянием полярных молекул растворителя, чем сильнее расслабляет растворитель ионную связь, тем сильнее диссоциируется растворенное вещество. Чем больше диэлектрическая проницаемость. ( $\epsilon$ ) растворителя, тем больше диссоциируются ионная пара.

Таким образом, для повышения силы слабого протолита следует выбирать растворитель с большой диэлектрической проницаемостью при прочих равных условиях ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 70-80$ , значит в 70-80 раз расслабляет электростатическое притяжение разноименно заряженных ионов).

## **Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях.**

Полнота протекания реакции является одним из основных *требований для применения данной реакции в титрометрических методах. Рассмотрим титрование слабого основания ( $B^-$ ) с сильной кислотой;  $B^- + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{BH} + \text{ClO}_4^-$*

**Титрование слабого основания сильной кислотой.** Рассмотрим пример – титрование слабого основания В раствором хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в среде безводной уксусной кислоты. В исходном растворе титранта - хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в безводной уксусной кислоте – устанавливается равновесие:



Растворитель                      катион ацетония

В процессе титрования при прибавлении титранта к раствору титруемого слабого основания катион ацетония реагирует с этим основанием:  $B^- +$

$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ = \text{BH}^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$ . В результате основание протонируется (присоединяет протон) и вновь образуется (регенерируется) молекула растворителя – уксусной кислоты. Концентрационную константу  $K'$  вышеприведённого равновесия можно выразить следующим образом:

$$K' = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]}$$

Поскольку  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{const}$ , то

$$K'/[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} = K = \text{const}$$

Таким образом, для константы  $K$  рассматриваемого равновесия получаем:  $K = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^]}$

В среде безводной уксусной кислоты основание  $\text{B}$  подвергается протонионизации:  $\text{B} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ . С константой основности, равной:  $K'_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{const}$ ,

$K'_B [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}]} = K'_B = \text{const}$ , поскольку  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{const}$ . Таким образом:  $K'_B = \frac{[\text{BH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}]}$ . Умножим и разделим правую часть уравнения (7.3) на  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . Тогда получим:

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}] * 1/[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_B/K_{SH}$$

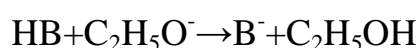
Где  $K_{SH} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  – константа автопротолиза растворителя уксусной кислоты.

Таким образом константа равновесия реакции титрования слабого основания. В хлорной кислотой в среде безводной уксусной кислоты равна:

$$K = K_B/K_{SH}$$

Из этого соотношения следует, что полнота протекания реакции, характеризуемая величиной константы равновесия  $K$ , тем больше, чем выше константа основности  $K_B$  титруемого основания  $\text{B}$  и чем меньше константа автопротолиза  $K_{SH}$  растворителя.

Рассмотрим титрование слабой  $\text{HA}$  кислоты сильным основанием. Задача: вывести формулу  $K_p$   $\text{Na}^+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^-$  безводный спирт.



Аналогично предыдущему (разобрать самостоятельно) можно показать, что константа  $K_p = K_{на} / K_{SH}$ . Таким образом полнота протекания реакции тем больше, чем выше константа кислотной диссоциации кислоты НА и чем меньше “К” автопротолиза растворителя ( $K_{SH}$ ). Эта формула является инструментом для выбора растворителя для неводного титрования. Аналогична формула расчёта  $K_p$  титрования слабой кислоты НВ сильным основанием  $K = K_{нв} / K_{SH}$

### **Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя.**

1. Константа автопротолиза ( $K_{sh}$ ) должна быть как можно меньше.

2. Необходимо учитывать кислотно-основные свойства растворителя.

Для титрования слабых оснований подходит растворитель с протогенными свойствами. Для титрования слабых кислот подходит прототфильный растворитель.

3. Лучше применять растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью. ( $\epsilon$ )

4. Определяемый протолит должен хорошо растворяться в данном растворителе.

5. Для раздельного титрования смеси веществ, т.е. для разделения скачков титрования, следует подбирать растворитель с дифференцирующим действием.

### **Применение кислотно-основного титрования в неводных средах.**

Кислотно-основное титрование – это фармакопейный метод, с ними вы должны иметь дело при изучении фармацевтической и токсикологической химии, т.е. этот метод будет сопровождать вас не только в годы учебы но и в трудовой деятельности.

**Определение слабого основания:** Многие слабые в воде основания можно определить титрованием в ледяной или хлоруксусной кислоте, но чаще в безводной уксусной кислоте. Иногда титрование проводят в безводном уксусном ангидриде. Уксусный ангидрид уничтожает следы воды.

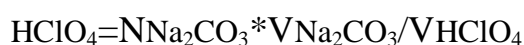
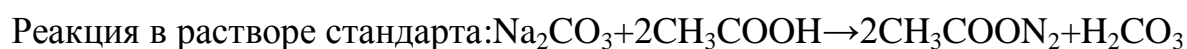
**Некоторые свойства уксусной кислоты как растворителя:** Ледяная уксусная кислота обладает большой протонностью, увеличивает силу основания  $K_{SH}=3,5 \cdot 10^{-15}$ , но к сожалению обладает малой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon=6,2$ . Титрантом обычно является хлорная кислота в безводной уксусной кислоте.

### **Стандартизация титранта хлорной кислоты.**

Обычно проводят по безводному кислому фталату калия, которую готовят по точной навеске. Иногда стандартизацию проводят по безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Индикация конечной точки титрования при титровании слабых оснований проводится часто потенциометрически с помощью стеклянного электрода. Иногда используют кислотно - основные индикаторы. Это кристаллический фиолетовый или метилоранж, в последнем случае растворителя используют ацетон.

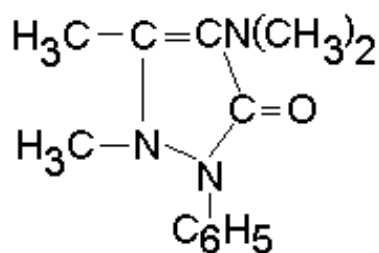
**Стандартизация титранта раствора хлорной кислоты в ледяной (безводной) уксусной кислоте, определение процента амидопирин в препарате.**

Стандартизацию безводного уксуснокислого раствора хлорной кислоты проводят с помощью стандартного раствора безводного карбоната натрия в ледяной уксусной кислоте. Для этого в колбу титрования наливают аликвотный объём стандартного раствора, добавляют индикатор кристаллический фиолетовый и титруют титрантом – раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте до перехода фиолетовой окраски индикатора в голубовато-зелёную (см. 37 стр. методических указаний).

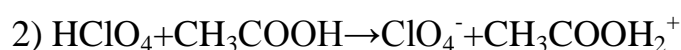




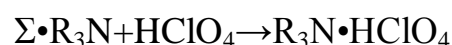
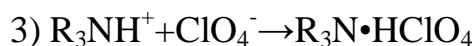
Определение процентного содержания амидопирина.



Точную навеску (около 0,23 г) препарата переносят в колбу титрования, растворяют в 10 см<sup>3</sup> безводной уксусной кислоты, прибавляют 25 мл дихлорэтана и титруют 0,1 н раствором хлорной кислоты до перехода жёлтой окраски индикатора тропеолина 00 в ярко фиолетовую



Реакция титрования



$$\% \text{ амидопирин} = V_{HClO_4} \cdot N_{HClO_4} \cdot \text{Э амидопир} \cdot 100 / 1000 \cdot a$$

## XXI. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

В качественном анализе и в объемно - титриметрических методах цвет, глубина окраски, полнота осаждения и многие важнейшие признаки аналитических реакций оценивались на глаз, т.е. субъективно. С развитием науки и техники созданы целый ряд инструментов (приборов), которые позволяют измерить вышеуказанные факторы с большей точности и за короткий промежуток времени.

Методы анализа, которые проводят с помощью измерительных устройств, называются **инструментальными методами анализа (ИМА)**.

Сущность ИМА заключается в том, что физические или физико-химические свойства, являющиеся (функцией) следствием качественного и количественного состава, измеряются не на глаз, а аппаратурой.

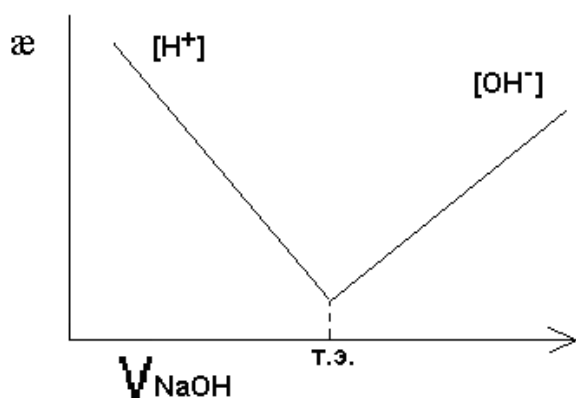
Преимущества ИМА: 1) точность; 2) быстрота; 3) избирательность и чувствительность. Применение ИМА в количественном анализе служит двум целям:

**1) *Определению количества вещества по его физическим свойствам.***

Концентрация вещества прямо пропорционально физическому свойству его раствора  $L=RC$ , где  $L$ - физическое свойство раствора.  $C$  - концентрация,  $R$ - коэффициент пропорциональности, следовательно, измерив физическую величину ( $L$ ) раствора, можно рассчитать концентрацию ( $C$ ). Методы, в которых количество вещества определяется прямым измерением физического свойства, называются физическими методами или прямым методом ИМА.

Методы анализа, которые связаны с химическими реакциями называют физико-химическими (т.е. измеряют физическое свойство, обусловленное химической реакцией).

**2) *Определение точки эквивалентности измерением физического свойства титруемого раствора:***



У точки эквивалентности, с изменением состава титруемой смеси, происходит резкое изменение физического свойства титруемого раствора. Например, точку эквивалентности кислотно-основного титрования можно определить без индикатора, измеряя электропроводность ( $\kappa$ ) титранта от объема прибавленного титранта.

В точке эквивалентности физическое свойство раствора резко меняется в связи с исчезновением титруемого вещества. На графической зависимости свойства (L) от объёма добавленного титранта  $V_{\text{NaOH}}$  появляется перегиб, и дальнейшее изменение свойства определяется избыточным количеством титранта. Такой метод называется физико-химическим или инструментальным титрованием.

### **Правильность и воспроизводимость инструментальных методов анализа.**

*Правильность* - зависит от того, насколько физическое свойство адекватно (правильно) отражает состав по строго определённым закономерностям.

Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального метода анализа, предварительно проводят калибровку аналитического прибора и выявляют зависимость физического свойства от состава.

Стандартными образцами называют вещества или материалы, имеющие постоянный состав и свойство. Например, в потенциометрии применяют стандартные буферные растворы с постоянным значением рН, с их помощью калибруют рН метры, в фотометрическом и спектрометрических анализах по стандартным растворам строят калибровочный график, используемый затем для интерпретации (толкования, объяснения) результатов измерений.

*Применение стандартов позволяет получить правильные результаты анализа.* На воспроизводимость ИМА кроме общих причин (точность отмеривания, отвешивая и других аналитических операций) влияет стабильность работы аналитического прибора. Стабильность работы прибора зависит от постоянства напряжения электропитания. Это обеспечивается использованием стабилизаторов напряжения.

Стабильность работы детекторов (часть измерительного прибора, где регистрируется интенсивность измеряемого физического свойства) повышают

разностным (дифференциальным) способами измерений. Дифференциальная схема измерений предусматривает использование двух детекторов - стандартного и измерительного, где регистрируется разностный сигнал. Примеры: двух- и одно лучевые фотоэлектроколориметры. В потенциометрии используют индикаторные и стандартные электроды сравнения. Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3-5 измерений, затем результаты обрабатывают методом математической статистической статистики.

### **Общие достоинства и недостатки ИМА.**

#### ***Достоинства ИМА:***

- 1) Низкий предел обнаружения ( $1 \cdot 10^{-9}$  мкг ) и малая предельная концентрация (до  $10^{-12}$  г/мл) определяемого вещества
- 2) Высокая чувствительность прямо пропорциональная величине тангенса угла наклона калибровочной кривой.
- 3) Высокая селективность (избирательность) позволяющая определить составные компоненты смеси без их предварительного разделения.
- 4) Быстрота, возможность автоматизации и компьютеризации.

#### ***Недостатки ИМА:***

- 1) Иногда (но не всегда!) воспроизводимость результатов хуже чем в классических химических методах – таких как гравиметрия и титриметрия.
- 2) Погрешность, т.е. точность ИМА составляет 2-5% тогда как в гравиметрии и титриметрии не превышает  $\pm (0,1 - 0,5\%)$
- 3) Сложность применяемой аппаратуры, её высокая стоимость.

### **Аналитические приборы.**

Делятся на подготовительные и измерительные.

- 1) *Подготовительные* - предназначены для подготовки образца к проведению анализа. К ним относятся воронки, мерные колбы, фильтры и т.д

2) *Измерительные приборы* предназначены для изменения физической характеристики образца, связанной с количеством определяемого вещества например весы:

В зависимости от точности весы подразделяются:

Виды	Бытовые	Техни- Ческие	Аптечные	Электрон- ные	Аналити- ческие
Точность	$\pm 2$ гр.	$\pm 0,2$ гр.	0,02 гр	0,002 гр	0,0002 гр

Измерительными приборами в титриметрических методах были аналитические весы, бюретки. Измерительные приборы ИМА рассчитаны на измерение определённых физических свойств их веществ или растворов.

Результаты измерений на аналитических приборах наблюдают визуально (по отсчетной шкале), либо прибор производит их автоматическую регистрацию на ленте самописца. Различают регистрирующие и не регистрирующие аналитические приборы. К регистрирующим относятся ИК - ЯМР-ЭПР-УФ- спектрометры. Не регистрирующие ФЭК- СФ, кондуктометры, рН метры. Большинство аналитических приборов состоят из шести блоков: 1-2-3-4-5-6

1. Блок стабилизатора питания.

2. Блок *источника сигнала*, взаимодействующего с веществом (батарея, лампа накаливания)

3. Блок *селектора* - выделяющий из общего потока, сигнал с определённым параметром. Роль селектора выполняет, например, призма и щель в спектрофотометре. Или светофильтры в фотоколориметрах.

4. Блок преобразователя, отданного сигнала под действием определяемого вещества. Пример - *кювета с раствором* вещества, поглощающая определённую часть света, ячейка в электрохимических методах, где преобразуется интенсивность сигнала, подаваемого на испытуемый раствор.

5. Блок *детектора* преобразованного сигнала. К детекторам, (регистрирующим интенсивность преобразованного сигнала), относятся:

- фото элементы, измеряющие интенсивность света, болометры, измеряющие интенсивность теплого излучения, индикаторные электроды в электрохимических методах.

б. Блок *регистратора* - (детектора)- обычно это электрический стрелочный *измерительный прибор, показывающий интенсивность сигнала.*

### **Классификация инструментальных методов анализа.**

В соответствии с измеряемым физическим свойством инструментальные методы анализа классифицируются на три группы:

1) Оптические методы - основанные на измерении оптических свойств веществ или их растворов. Эти методы подразделяются на:

а) Эмиссионные методы - основанные на испускании света, т.е измерении интенсивности излучаемого веществом света. К ним относятся эмиссионный спектральный анализ и флуориметрия.

б) Абсорбционные методы - основанные на измерении светопоглощения веществом или его раствором. К ним относятся спектроскопия в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области световых лучей.

2) Хроматографические методы - основаны на разделении компонентов сложной смеси в зависимости от различия их сродства к подвижной (или неподвижной) фазе. К ним относятся: ионообменная, газовая, газожидкостная, гель или жидкостная хроматография.

3) Электрохимические методы - основанные на измерении электрохимических параметров, к ним относятся: потенциометрия, полярография, амперометрия, кондуктометрия и кулонометрия.

### **Чувствительность и селективность инструментальных методов анализа.**

Чувствительность ИМА зависит - от интенсивности измеряемого физического свойства и определяется по чувствительности детектора сигнала.

Мерой чувствительности метода является определение обнаруживаемого минимума.

#### Чувствительность некоторых методов ИМА.

Методы определения в г/л		Методы определения в г/л	
Фотометрия	$10^{-6}$	Газовая хроматография	$10^{-11}$
Флюориметрия	$10^{-10}$	Полярография	$10^{-8}$
Эмиссионный анализ	$10^{-10}$	Кулонометрия	$10^{-10}$

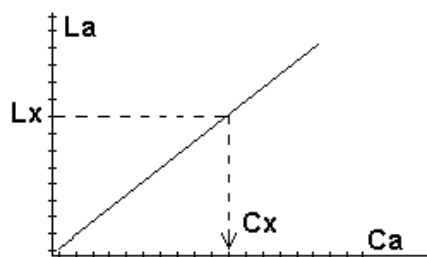
Для определения микропримесей используют высокочувствительные методы. Важным преимуществом ИМА является селективность. Наиболее высоко селективным является эмиссионный спектральный анализ. По спектральным линиям можно определить практически все элементы таблицы Менделеева даже при их совместном присутствии.

#### Методы определения концентрации.

Существуют четыре метода определения концентрации.

##### 1. Методы калибровочного графика.

Готовят серию стандартных растворов (т.е. растворов с точными концентрациями) определяемого вещества (с точными концентрациями) и измеряют их физические свойства. Затем, строят зависимость свойства от концентрации. Измерив такое же свойство для испытуемого раствора, с неизвестной концентрацией по калибровочному графику, определяют соответствующую ей концентрацию  $C^x$



Калибровочный график

**2. Метод сравнения** – основано на сравнении физических свойств стандартного испытуемого раствора использует при условии выполнения прямолинейной зависимости  $L$  от  $C$ , при этом отношение физических свойств двух растворов различной концентрации равно отношению их концентрации:  
 $C_x / C_c = L_x / L_c \quad C_x = L_x * C_c / L_c$

**3. Метод добавок** - при условии выполнения прямолинейной зависимости  $L$  от  $C$  (приращении) прирост концентрации раствора приводит к пропорциональному росту измеряемого физического

свойства. Поэтому по методу добавок *сначала измеряют свойство  $L_x$*  для раствора неизвестной  $C_x$  концентрации, затем к этому же раствору добавляют аликвоту с точной концентрацией того вещества и концентрацию  $C_x$  вычисляют по формуле.  $C_x = L_x C_c / L_c$

$$C_x / C_c = L_c / L_x; \quad C_x / C_c = C_c / c = L_x / L_c + L_c / L_c; \quad (C_x + C_c) / C_c = (L_x + L_c) / L_c$$

$$C_x + C_c = L_x + L_c;$$

$$C_c \quad C_c \quad L_c \quad L_c$$

Пример:  $D_x = 0,49$ ,  $C_c = 1\%$   $D_c = 0,2$

Рассчитать  $C_x$ .

$$C_x = C_c * D_x / D_c = 1 * 0,49 / 0,20 = 2,45\%$$

#### **4. Метод аналитических факторов.**

Основан на использовании значений физических свойств, отвечающих единице концентрации вещества. Применяют два вида аналитических факторов- молярной и удельной (процентной). Молярный аналитический фактор  $F_M = L / C_M : C_M = L / F_M$ . Удельный аналитический фактор – физическое свойство 1%-ного раствора для вышеприведенного примера

$$F\% = 0,2 / 1 = 0,2; \quad F\% = L / C\%; \quad C\% = L / F\% \text{ уд.}; \quad F \text{ уд.} = 0,20 / 1\% = 0,20 \quad D_x = 0,49; \quad C\% = 0,49 / 0,2 = 2,45\%$$

Преимущество использования аналитического фактора заключается в том, что при этом упрощается расчёт, т.е. поделив измеренную физическую величину  $L_x$  на аналитический фактор, получают концентрацию раствора.



## Молекулярно-абсорбционные методы анализа.

Молекулярно-абсорбционные методы основаны на измерении поглощения (абсорбции), молекулами вещества, электромагнитного излучения оптического 200-360 нм УФ, 360-750 нм В, 1-2 мк ИК и радиочастотного диапазона (метровые и сантиметровые радиоволны). Энергия поглощаемых лучей расходуется на:

1. Переход электронов из основного на возбужденные уровни: - Спектроскопия в УФ и видимой области.

2. На изменение колебания межатомных связей в молекуле (колебательные переходы): - колебательная или ИК- спектроскопия.

3. На изменение вращательного состояния ядер атомов молекул (спина ядра) ЯМР

4. На изменение вращательного состояния электрона (спина электрона) ЭПР.

Энергии основных состояний дискретны, т.е электроны вращаются вокруг ядра не на любых орбитах, а только лишь на определённых, квантованных орбитах. Поэтому перенос электрона на возбуждённую электронную или колебательную орбиталь происходит не при любом значении подающего излучения, а при строго определённом значении соответствующей разности энергии основного и возбуждённого уровня. Именно поэтому происходит избирательное поглощение лучей.

Если построить зависимость величины поглощения лучей от их длин волн, то для каждого вида молекулы получается присущая только ей огибающая кривая, которую называют сектором поглощения.

Таким образом, общий принцип молекулярного абсорбционного метода заключается в пропускании через вещество или его раствора лучей определённых длин волн и записи сектора поглощения. Вид полосы поглощения может быть разным в зависимости от разновидности метода. Широкие полосы в УФ, В, узкие сигналы в ИК-, ЯМР-, ЭПР- спектрах.

Каждый максимум поглощения описывается тремя параметрами.

1. Длиной волны  $\lambda_{\text{макс}}$  (или частотой световой волны) максимального поглощения.  $\lambda = 1/E$   $\lambda = 1/\nu$  где  $\lambda$  – длины волны,  $\nu$  – энергия (частота, волновое число) поглощаемого луча.

2. Величиной молярного или удельного поглощения.  $\epsilon_m$  или  $E_{\text{уд}}$ , рассчитываемой делением максимальной оптической плотности на молярную или процентную концентрацию, т.е. это аналитический фактор.

3. Шириной полосы. (2б) ширина на половине высоты полосы. Эти параметры являются как бы паспортными данными вещества и имеет большое значение для идентификации – установлении схожести веществ.

### **Классификации оптических молекулярно-абсорбционных методов анализа.**

В зависимости от измеряемой физической величины молекулярно-абсорбционные методы подразделяются:

1. *Колориметрия* - визуальное сравнение окраски растворов в стандартных кюветах.

2. *Фотоэлектрокolorиметрия* - измерение поглощение лучей видимого диапазона цветными растворами.

3. *Спектрофотометрия* - измерение спектра поглощения лучей ультрафиолетового и видимого диапазона раствором анализируемого вещества.

4. *Инфракрасная спектроскопия (ИКС)*- измерение спектра поглощения длинноволновых лучей инфракрасного диапазона

5. *Рефрактометрия* - измерение угла преломления полихроматического луча при переходе его из одной фазы другую.

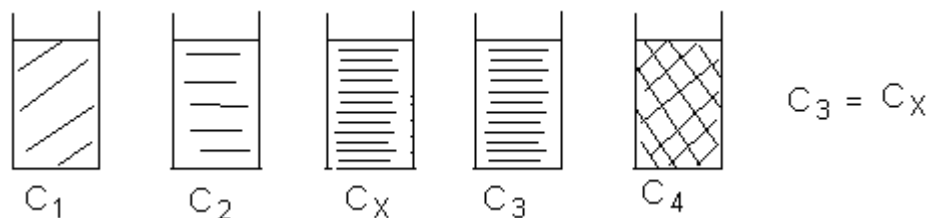
6. *Поляриметрия* - измерение угла вращения плоскости поляризации светового луча оптическими антиподами органических веществ, содержащих ассиметричные атомы углерода.

Колориметрия - является визуальным субъективным методом анализа, сущность которого сводится к визуальному сравнению интенсивности окраски растворов в кюветах строго одинакового размера.

Рассмотрим 2 наиболее распространённых метода определения количества вещества колориметрическим способом.

### 1. Метод стандартных серий.

Готовят серию стандартных растворов и разливают их в цилиндры одинакового диаметра.



Сравнивая интенсивность окраски испытуемого раствора с окраской серии стандартных растворов, определяют концентрацию испытуемого раствора.

### 2. Метод уравнения окрасок.

Из курса физики вам известно, что согласно основному закону светопоглощения интенсивность окраски раствора или иначе его оптическая плотность определяется уравнением.

$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$  где  $A$ - оптическая плотность;  $\varepsilon$  - коэффициент молярного поглощения, характерная только данному веществу.

$C$ - концентрация раствора,  $l$ - толщина поглощающего слоя. Для двух растворов одного и того же вещества с разной концентрацией и толщиной поглощающего слоя имеем.  $A_1 = \varepsilon \cdot C_1 \cdot l_1$   $A_2 = \varepsilon C_2 l_2$

Если оптические плотности двух растворов не равны  $A_1 \neq A_2$ , то меняя толщину поглощающего слоя одного раствора относительно другой, добиваются равной оптической плотности обеих растворов.

Измерив толщину поглощающего слоя обеих растворов и зная концентрацию одного из них, концентрацию испытуемого раствора рассчитывают по вышеуказанной формуле:  $C_x = C_c \cdot l_c / l_x$

## XXII. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

### **Классификация оптических методов анализа.**

а) По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.

б) По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом различают следующие методы:

*Атомно-абсорбционный анализ.* В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения (т.е. луча с определенной длиной волны) атомами определяемого элемента в газовой фазе после атомизации вещества.

*Эмиссионный спектральный анализ.* В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего - атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

*Пламенная фотометрия.* Основана на использовании пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

*Молекулярный абсорбционный анализ.* В основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества. Этот метод наиболее широко используется в аналитической химии.

*Люминесцентный метод.* В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания лучей веществом под воздействием различных видов возбуждения.

**Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света** (раман-эффект). Основан на измерение интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

**Нефелометрический анализ.** Основан на измерении рассеянии света частицами дисперсной системы.

**Турбодиметрический анализ.** Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.

**Рефрактометрический анализ.** Основан на измерении величины оптического угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

В аналитике также используются рентгеноэлектронная, гамма-резонансная спектроскопия ЭПР и ЯМР.

в) В зависимости от используемой области электромагнитных лучей, различают:

**Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВ области спектра**, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области – в интервале длин волн 200-400нм и видимой области в интервале 400-760нм.

**Инфракрасная спектроскопия**, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76-1000 м.км (1 мкм=10<sup>-6</sup> м).

г) По природе энергетических переходов различают следующие спектры:

**Электронные:** (в основном в УВИ-области) – возникают при изменении энергии электронных состояний) частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул кристаллов).

**Колебательные.** Охватывают ИК-область. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух и многоатомных ионов, молекул, а также жидких и твердых фаз).

**Вращательные спектры.** Спектры ИК-области и комбинационного рассеяния света возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул двух и многоатомных ионов, радикалов.

## Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера

Спектр поглощения вещества в видимой области (400-760нм) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, связаны между собой.

**Цвет** – свойство света вызвать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные участки спектра видимого диапазона дают цветовое ощущение семи цветов радуги и различных оттенков между ними.

Цвет вещества, через который проходит луч света, обусловлен поглощением определенного участка спектра видимых лучей. В таблице приведены цвета поглощенной части спектра и окраски поглощающей среды.

Интервал длин волн поглощенного света, нм	Цвет поглощенной части спектра	Окраска поглощающей среды
730-605	красный	сине-зеленый
605-595	оранжевый	зеленовато-синий
595-580	желтый	синий
560-500	зеленый	пурпурный
500-490	голубой	красный
480-435	синий	желтый
435-400	фиолетовый	желто-зеленый

Оптические методы анализа основаны на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.

$$J_b = J_o \cdot 10^{-kcl} \quad \lg J_b = \lg J_o - kcl \lg 10 = \lg J_o - kcl$$

$$kcl = \lg J_o - \lg J_b \quad kcl = \lg J_o / J_b = A$$

$$A = kcl$$

$K$  – коэффициент поглощения.  $C$  – концентрации  $l$  толщина кюветы  $J_o$  – интенсивность луча входящего,  $J_b$  – интенсивность луча выходящего из кюветы. Формулировка закона светопоглощения: оптическая плотность (величина светопоглощения или погашения) прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине поглощающего слоя ( $l$ ) – Физический смысл оптической плотности – это безразмерная величина – логарифм

отношений интенсивности луча, входящего в кювету на интенсивность выходящего из кюветы луча.

***K – коэффициент поглощения – есть аналитический фактор:***

Различают молярный и удельный коэффициент поглощения. *Молярный коэффициент:*  $\varepsilon = A/C_m$  – поглощение света одномолярного раствора в кювете с толщиной 1 см. *Удельный коэффициент:*  $E = A/C\%$  – поглощение света однопроцентного раствора в кювете с толщиной 1 см.

При подчинении раствора закону светопоглощения наблюдается прямолинейная зависимость  $A$  то  $C$ . В случае, когда раствор не подчиняется закону светопоглощения, прямолинейная зависимость нарушается и делать однозначный вывод о концентрации по измеренной величине ( $A$ ) нельзя.

**Причины отклонений растворов от закона светопоглощения.**

1. Сдвиг химического равновесия под влиянием ионной силы,  $pH$ ,  $t^\circ$ , концентрации, приводящие к изменению состава раствора, следовательно, к изменению концентрации компонентов раствора поглощающих лучистую энергию (пример: При гидролизе солей  $Cu(II)$  оптическая плотность уменьшается из-за оседания ионов  $Cu(II)$  в осадок  $Cu(OH)_2$ ).

2. Закон Бера справедлив при использовании монохроматического света (т.е. лучей одного цвета), максимально поглощаемых раствором. В полихроматическом свете, (белый свет смесь 7 цветов радуги), прямолинейная зависимость  $A$  от  $C$  искажается.

3. В сильно концентрированных растворах вследствие самоассоциации и изменения показателя преломления так же искажается зависимость  $A$  от  $C$ .

### **Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в фотометрическом анализе**

1. В фотометрическом анализе обязательным условием является окраска раствора. Причем, если анализируемый ион обладает слабой окраской, ее переводят предварительно в соединение ярко заметной окраски с возможно большим коэффициентом поглощения.

Так как чувствительность метода пропорциональна коэффициенту молярного поглощения, предпочтительны реагенты, образующие вещества с высоким значением  $\epsilon$ . Пример

$$\epsilon = 1 \cdot 10^3 < \epsilon_{\text{Fe(NCS)}_3} = 7 \cdot 10^3 < \epsilon_{\text{Fe(NCS)}_3} = 1,5 \cdot 10^4$$

Салицилат Fe(III)

в водных растворах

в ацетоне

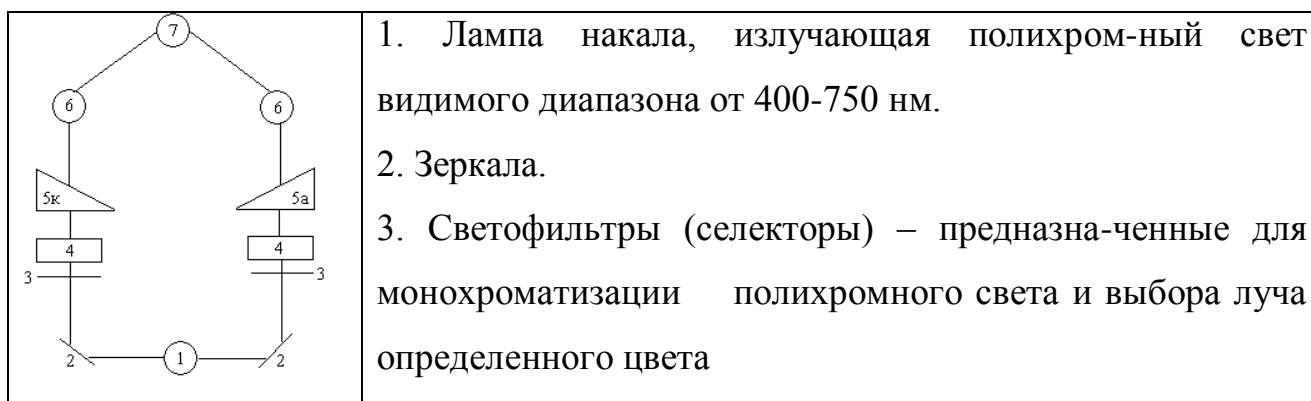
Из приведённого ряда следует вывод что фотометрическое определение Fe(III) целесообразно проводить тиоцианат ионом в ацетоновой среде.

2. Подчинение анализируемого раствора закону Бера, то есть должна выполняться прямолинейная зависимость  $A$  от  $C$ .

3. Реакции должны протекать быстро.

### Фотоэлектроколориметрия, ее отличия от колориметрии.

#### Устройство ФЭК



4. Кюветы – прямоугольные стаканчики из оптического стекла (с точным указанием их толщины) куда наливают анализируемый раствор.

5. Фотометрические клинья (диафрагмы)  $5^k$ -компенсационный,  $5^a$  – диафрагма оптических плотностей.

6. Фотоэлементы.

7. Гальванометр или миллиамперметр.

ФЭК - Оптический метод анализа основанный на измерении величины оптической плотности цветного раствора относительно бесцветному раствору сравнения. В отличие от колориметрии, ФЭК относится к объективным методам анализа, т.к. в ней используется:



1) не полихромный, а монохромный свет, максимально поглощаемый анализируемым раствором. Монохроматизация осуществляется светофильтрами.

2) величина поглощения определяется не на глаз, а с помощью специального детектора-фотоэлемента, преобразующего лучистую энергию в электрическую.

Промышленностью России выпущено множество видов двулучевых ФЭК. В последние годы выпускаются и широко внедряются однолучевые компенсационные ФЭК марки КФО, КФК-2 и т.д., более удобные стрелочные приборы. Внимательно проработайте и перепишите в рабочие тетради порядок измерений и правила работы на ФЭК, изложенных в методическом указании.

Шкала оптических плотностей (A) фото и спектрофотометров устроена таким образом, что оптические плотности с величиной меньше 0,2 или больше 0,8 измеряются неточно. Поэтому для измерения (A) очень разбавленных растворов раствор предварительно концентрируют экстракцией, а для измерения оптической плотности густо окрашенных, т.е. концентрированных растворов используют дифференциальную фотометрию.

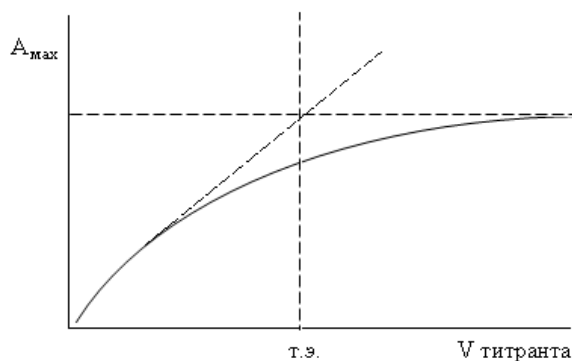
### Дифференциальная фотометрия. Фотометрическое титрование

Для измерения оптических плотностей более концентрированных и следовательно, густо окрашенных растворов используют дифференциальные методы анализа, сущность которых сводится к следующему:	 $A_x = A_k + A_1$ $C_x = C_k + C_1$
---	--

в кювету сравнения вместо фонового растворителя ставят контрольный раствор анализируемого вещества с концентрацией, близкой к определяемой концентрации, таким образом измеряют (A) с большей точностью относительно контрольного раствора того же вещества.

где  $C_k$  – концентрация контрольного стандартного раствора,  $A_k$  – его оптическая плотность,  $C_1$  – прирост концентрации относительно стандартного раствора  $C_k$ ,  $A_1$  – прирост оптической плотности соответствующий приросту  $C_1$ .

Фотометрическое титрование. Использование фотометрии для титриметрического анализа называется фотометрическим титрованием. Для построения кривой фотометрического титрования строят зависимость величины  $A_{\max}$ , т.е. оптической плотности на длине волны максимального поглощения продукта реакции титрования от количества или объема добавленного титранта. Проекция на ось абсцисс из точки пресечения двух касательных однозначно указывает на объем титранта, соответствующий точке эквивалентности.



### **XXIII. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ.**

#### **Понятие о происхождении электронных спектров поглощения**

При поглощении энергии электромагнитного излучения атомы, ионы, молекулы увеличивают свою энергию, т.е. переходят в возбужденное энергетическое состояние. Электронные, колебательные, вращательные энергетические состояния вещества изменяются дискретно на строго определенную величину. Для каждой частицы существует набор энергетических состояний – энергетических уравнений.

Энергия поглощенного светового кванта равна разности  $\Delta E$  энергии  $E_2$  и  $E_1$  уровней, между которыми происходит переход

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

где  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  кДж  $\cdot$  с постоянная Планка:  $\nu$  – частота,  $\lambda$  – длина волны поглощенного излучения,  $c$  – скорость света,  $\bar{\nu}$  – валовое число.

Самый низкий (терм) уровень называют – *основным*. Все прочие энергетические уровни относятся к возбужденным. Энергетический переход частицы с основного на первый возбужденный называют – *основным переходом*, все остальные – составными, обертонами.

Если энергетическая разность двух уровней, между которыми осуществляется переход, лежит в пределах энергии света соответственно видимой и ближней УФ-области спектра, то в спектре такого вещества появляется полоса поглощения в видимой или УФ-области спектра. Эта область отвечает электронным переходам, вследствие которых возникают электронные спектры поглощения.

Каждому электронному переходу с нижнего энергетического уровня на более высокий энергетический уровень отвечает полоса в электронном спектре поглощения. Так как разность между электронными уровнями для каждой частицы строго *определенна*, то строго определенным является и положение полосы в спектре, соответствующее тому или иному электронному переходу. Интенсивность полосы поглощения зависит от вероятности перехода из одного электронного состояния в другое и от концентрации светопоглощающих частиц. Если вероятность перехода электрона с нижнего на верхний уровень мала, то и интенсивность соответствующей полосы в спектре будет мала даже при высокой концентрации светопоглощающих частиц.

Большинство аналитических определений проводят при комнатной температуре и наблюдают полосы основных переходов. Электронные спектры поглощения органических и неорганических соединений обладают рядом особенностей. Электроны в молекуле (ионе) находятся на молекулярных орбиталях – связывающих, не связывающих, разрыхляющих. Связывающими

орбиталями ( $\sigma^{CB}$ ,  $\pi^{CB}$ ) называют такие орбитали, заселение которых электронами приводит к уменьшению электронной энергии системы и упрочнению химических связей. Разрыхляющими орбиталями ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) называют такие орбитали, заселение которых электронами увеличивает электронную энергию и дестабилизирует (разрыхляет) систему. К не связывающим орбиталям (n-орбитали) относят такие орбитали, электроны которых существенно не влияют на энергетическую стабилизацию или разрыхление системы.

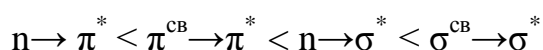
Наиболее низколежащими являются  $\sigma^{CB}$  молекулярные орбитали, которые участвуют в образовании  $\sigma$ -связей. Выше лежит  $\pi^{CB}$  орбитали, электроны которых образуют  $\pi$ -связи. Далее в порядке увеличения электронной энергии расположены n – не связывающие,  $\pi^*$  – разрыхляющие и  $\sigma^*$  – разрыхляющие молекулярные орбитали.

Переходы  $\sigma^{CB} \rightarrow \sigma^*$  требуют наибольшей энергии, энергия которых соответствует обычно энергии квантов дальней УФ-области. Поэтому органические соединения, имеющие только  $\sigma$ -связи, не поглощают свет видимой и ближней УФ-области. Такие соединения бесцветны.

Переходы  $\pi^{CB} \rightarrow \pi^*$  требуют меньшей затраты энергии, чем переходы  $\sigma^{CB} \rightarrow \sigma^*$ . Им соответствует энергии световых квантов ближней УФ-области и примыкающего к ней участка видимого спектра. Поэтому полосы таких переходов в спектрах поглощения наблюдаются в ближней УФ-области и видимой области.

Аналогична картина для перехода  $n \rightarrow \pi^*$ .

Таким образом, в общем случае энергия разрешенных правилами отбора электронных переходов системы возрастает в последовательности



Обычно происходит преимущественно электронное возбуждение хромофорных групп (в переводе с греческого группы, несущие цвет). Хромофоры участвуют в поглощении кванта световой энергии, что приводит к появлению полос в видимой области света.

## Сущность спектрофотометрии.

Спектрофотометрия – оптический метод, основанный на измерении поглощения монохроматического луча в видимой и УФ–части спектра раствором анализируемого вещества.

Сущность метода сводится к записи светопоглощения, т.е в измерении и построении зависимости оптической плотности  $A$  (или коэффициента поглощения  $\epsilon$ ) от длин волн лучей, пропускаемых через кювету с раствором.

Спектры в УФ и В областях называют электронными спектрами, т.к. энергии поглощенных лучей расходуется на возбуждение электронов к возбужденным орбиталям.

Электронные переходы в комплексных соединениях обусловлены:

1. Переходом электронов между  $d$  – орбиталями центрального иона расщепленными, окружением лигандов.
2. Переходами электронов от заполненных орбиталей лиганда на вакантные орбитали металла  $L \rightarrow M$  – называемые полосой переноса заряда.
3. Переходом электронов от орбитали металла к орбитали лиганда  $M \rightarrow L$  переход.

В органических соединениях возникновение электронных спектров связано с переходом электронов из основной на возбужденную орбиталь. Эти переходы классифицируются в зависимости от типа связи.

1. Переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  требуют большей энергии и наблюдаются в коротковолновой части спектра 100-150 нм.

2.  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы сопровождаются поглощением квантов меньшей энергии 150-200 нм. Эти полосы могут быть смещены в длинноволновую область при наличии в молекуле сопряженных двойных связей.

3. Переходы  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  требуют меньшей энергии по сравнению с вышеуказанным. Они наблюдаются в органических молекулах с гетероатомами Cl, N, S, O, имеющими неподеленные электроны в несвязывающих орбиталях. На длину волны максимального поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) и интенсивность полосы поглощения ( $\epsilon$ ) большое влияние оказывают электродонорные  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$

и акцепторные  $-\text{СОН}$ ;  $-\text{N} = \text{O}$ ,  $-\text{СООН}$  заместители, вводимые в молекулу органического соединения.

Пример: максимум поглощения бензола  $\lambda_{\text{max}}$  255 нм с интенсивностью  $\epsilon = 230$ , а в молекуле фенола  $\lambda_{\text{max}} = 270$  нм с  $\epsilon = 1450$ . Как видно при введении в молекулу бензола гидроксильной группы максимум поглощения смещается к длинным волнам, а интенсивность полосы ( $\epsilon$ ) увеличивается.

На положение и интенсивность полос сильно влияют процессы ионизации и комплексообразования.

Пример: при ионизации фенола и образовании фенолят-иона максимум поглощения фенола от 270 нм смещается до 289 нм, а интенсивность полосы увеличивается от 1450 до 2600.

**Повышение** интенсивности полосы поглощения называют – **гиперхромным**, а **понижение** интенсивности **гипохромным** эффектом.

**Смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону** (т.е. к низким энергиям) называется **батохромным смещением**. Введение в молекулу **электродонорных групп** или депротонирование молекулы приводит, как правило, к **батохромному смещению** полосы поглощения.

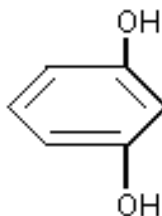
**Смещение** максимума полосы поглощения в **коротковолновую сторону** (т.е. к **высоким энергиям**) называется **гипсохромным смещением**. **Протонирование молекулы**, как видно на примере анилина и фенола, **приводит к гипсохромному смещению** полосы поглощения:

	Фенол	Фенолятион	Фенил аммония	Анилин
$\lambda_{\text{max}}$	270	289	254	280
$\epsilon$	1450	2600	160	1430

Следовательно – спектрофотометрическим метод позволяет устанавливать подлинность лекарственных препаратов, поскольку любое вещество характеризуется только присущей ему  $\lambda_{\text{max}}$  и  $\epsilon_{\text{max}}$  полос поглощения.

Спектрофотометрия применяется также и в количественном анализе. Количественный анализ проводят по величине  $A_{\max}$  на длине волны максимального поглощения  $\lambda_{\max}$ .

Пример: измерив оптическую плотность раствора резорцина на длине волны максимального поглощения 273 нм и зная величину удельного коэффициента поглощения резорцина ( $\epsilon$ ):



$$\lambda_{\max} = 273$$

$$\epsilon_{\max} = 180 \quad \text{вычисляют процентное содержание}$$

резорцина в препарате по формуле  $A_{\max} V_1 V_2 / E \ell a V_{\text{алк}} = \% \text{ резорцина}$

Где  $A_{\max}$  – оптическая плотность на длине волны максимального поглощения 273 нм.

$E$  – Удельное поглощение резорцина.

$\ell$  – толщина кварцевой кюветы – 1 см

$a$  – масса препарата, растворенная в мерной колбе объемом  $V_1$

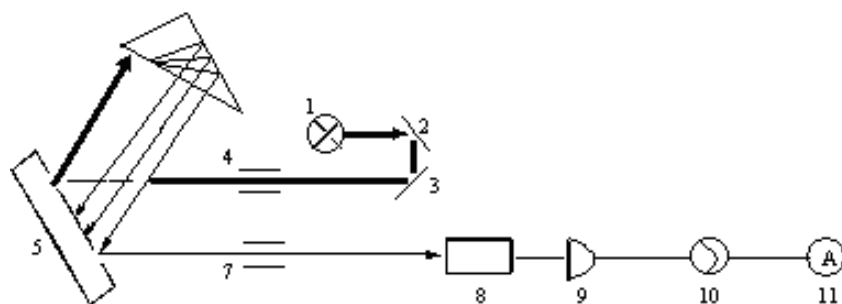
$V_{\text{алк}}$  – аликвотный объем раствора препарата, разведенный до объема  $V_2$

### Устройство и принцип работы спектрофотометра.

Устройства и правила работы подробно изложены в учебниках и методических указаниях по оптическим методам анализа.

Принцип работы спектрофотометра сводится к следующему: (смотрите схему прибора):

#### Оптическая схема спектрофотометра



1 – Источник сигнала: лампа накала (400-760 нм), водородная или дейтериевая (200-400 нм).

2, 3 - зеркала

4 – входная щель

5 – зеркало конденсора

6 – призма (дифракционная решетка)

7 – выходная щель

8 – кювета с раствором

9 – светофильтр

10 – фотоэлемент

11 – гальванометр

Луч света из источника сигнала (1) (водородная, дейтериевая или лампа накала) пройдя систему зеркал (2,3) и зеркало конденсора (5) попадает на кварцевую призму (6) где распадается на спектр. С помощью выходной щели (7) и ручкой конденсора (5) выбирают луч нужной длины волны (монохроматизация) и направляют ее на кювету с раствором (8), за которым установлены детекторы-фотоэлементы(10).

#### Правила работы на СФ-26.

1. Ручкой конденсора (5) выставляют луч определенной длины волны.

2. Устанавливают на пути луча раствор сравнения (8).

3. При закрытой шторке (4) ручкой темного тока устанавливают стрелку прибора (11) на нуль пропускания или бесконечно большую оптическую плотность.

4. Открыв шторку (4) поворотом ручки выходной щели (7) приводят стрелку на нуль оптической плотности или 100% пропускания.

5. Выдвинув на путь луча измеряемый раствор (8), записывают значение по шкале оптических плотностей (11).

### **Отличительные признаки спектро- и фотометрии**

#### *Схожие и отличительные признаки колори-, фото- и спектрофотометрии*

№	Признаки	Колориметрия	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
1	Закон, на котором	Закон светопог-	Закон	Закон свето-



	основан метод	лощения Бугера-Ламберта-Бера	светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера	поглощения Бугера-Ламберта-Бера
2	Источник света	Дневное освещение	Лампа накала для видимых лучей	Лампа накала для видимых лучей, водородная или дейтериевая для УФ-лучей
3	Диапазон длин волн источника света	Лучи видимого диапазона от 400 до 700 нм	Лучи видимого диапазона от 400 до 700 нм	УФ-лучи 200-360 нм. Видимые лучи от 360-750. Ближ-няя ИК-область 750 до 1000 нм
4	Измеряемая величина	Субъективное, визуальное сравнение окрасок	Оптическая плотность $A = \epsilon \cdot c \cdot l$	Оптическая плотность $A = \epsilon \cdot c \cdot l$
5	Селектор для монохроматизации	Без селектора	Набор светофильтров	Кварцевая при-зма, зеркало конденсора и выходная щель
6	Степень монохроматизации	Полихроматичный свет	+ 10-30 нм	+ 1 нм
7	Изучаемые растворы	Только цветные растворы	Только цветные растворы	Как цветные, так и

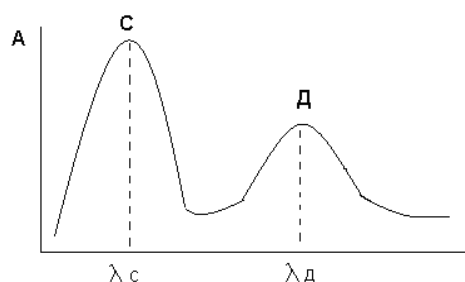
				бесцветные растворы
8	Область применения	Биохимический анализ крови	Количественный анализ в цветных растворах	Качественный и количествен- ный анализ

### XXIII. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.

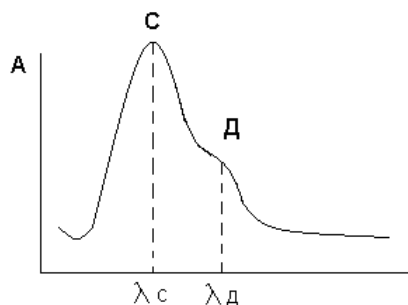
#### Количественный анализ смеси веществ прямым и экстракционно-фотометрическим методом.

Ранее было отмечено что ИМА обладают селективностью, следовательно с их помощью можно анализировать растворы смеси веществ. Анализ смеси веществ может быть проведен прямой или экстракционной фотометрией. Количественное определение веществ в смеси прямой фотометрией возможно в том случае, если анализируемые вещества имеют максимумы поглощения, отличающиеся друг от друга. Здесь возможно два варианта:

а) Полосы поглощения компонентов смеси не налагаются друг на друга.



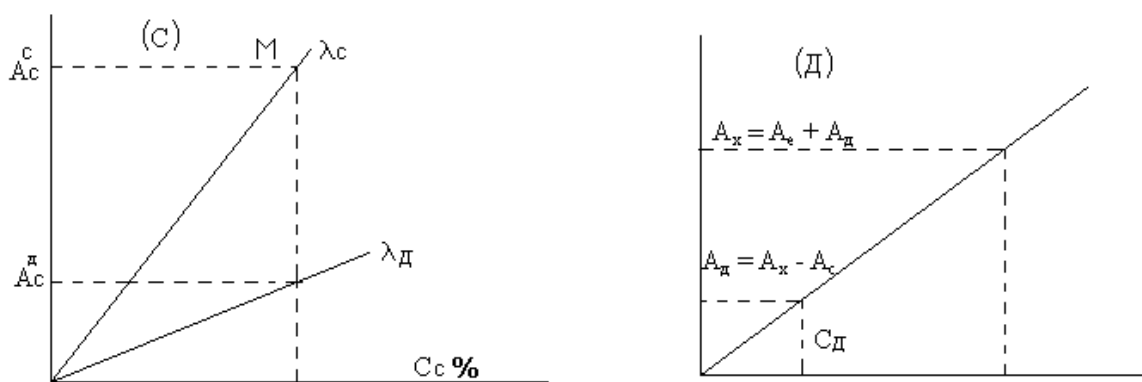
б) Полосы поглощения двух разных компонентов смеси С и Д частично налагаются друг на друга.



В первом случае поглощение одного компонента не мешает поглощению другого, и определение веществ может быть произведено спектрофотометрическим путем при длинах волн, соответствующих их

максимумам поглощения. Если максимумы поглощения веществ лежат в областях пропускания характерных для разных светофильтров, то можно использовать фотоколориметр. По данным таблицы подбирают светофильтры, пропускающие свет только в области поглощения одного из компонентов смеси. Сложнее выполняется анализ смеси двух компонентов С и Д полосы которых налагаются друг на друга. В этом случае поглощение в области максимума является суммой поглощений, компонентов С и Д, тогда анализ осуществляют с помощью двух калибровочных графиков.

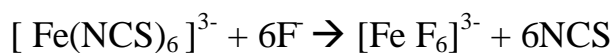
До проведения анализа смеси готовят разведение стандартных растворов двух отдельных компонентов С и Д анализируемой смеси. Измеряют оптическое поглощение серии растворов (С) при двух длинах волн  $\lambda_c$  и  $\lambda_d$  и серии растворов Д-при длине волны  $\lambda_d$  и строят калибровочные графики.



Затем измеряют оптическую плотность анализируемой смеси при  $\lambda_c$  и пренебрегая поглощением компоненты, Д по значению  $A_c$  (значение оптической плотности компоненты (с) при длине волны максимального поглощения) получают графическую точку М в калибровочной кривой (а) вещества С. Опуская перпендикуляр из точки М на ось абсцисс получают ее концентрацию в смеси по точке перенесения этого перпендикуляра с линией оптических плотностей компоненты Д при длине волны  $\lambda_d$  получают ее оптическую плотность при длине волны максимального поглощения компонентов при длине волны  $\lambda_d$ .

Зная что измеренная величина  $A_x$  представляет собой сумму поглощений  $A_x = A_c + A_d$  рассчитывают поглощение  $A_d = A_x - A_c$  и по

значению  $A_d$  из калибровочного графика построенного для вещества Д определяют концентрацию компоненты Д. Широкое распространение в анализе смесей получил экстракционно-фотометрический метод сущность которого заключается в следующем: один из компонентов смеси экстрагируют подходящим органическим растворителем, разделяя таким образом смесь и затем фотометрическим способом определяют концентрацию экстрагированного вещества в органической фазе или оставшегося вещества в водной фазе. Наиболее часто для проведения экстракционно-фотометрического анализа используют получение цветных комплексов, которые имеют высокое светопоглощение и как правило хорошо растворимы в органических растворителях. Пример - демонстрация опыта определения массы ионов  $Co^{2+}$  в присутствии  $Fe^{3+}$ :  $Fe^{+3} + NCS^- \rightarrow [Fe NCS]^{2+}$  до  $[Fe (NCS)_6]^{3-}$ ;  $\beta = 1,7 \cdot 10^3$



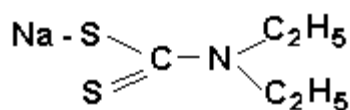
красный                      бесцветный                       $\beta = 1,2 \cdot 10^{16}$

$Co^{+2} + 4NCS^- \rightarrow [Co(NCS)_4]^{2-}$  в амиловом спирте:  $\beta = 1,610^{+2}$

При экстракционно-фотометрическом методе часто удается провести концентрирование определяемого вещества, что повышает чувствительность метода. Таким образом, можно провести определение микро компоненты в присутствии больших количеств второй компоненты. Экстракционно-фотометрический метод имеет следующие преимущества.

1. Комплексные соединения экстрагированные в органическую фазу менее диссоциированы следовательно их количественные определение будет более точными.

2. Многие комплексы не растворимые в воде прекрасно растворимы в органической фазе.



Диэтилдитиокарбомат образует с ионом меди (II) нерастворимый в воде осадок, который прекрасно растворяется в четырех хлористом углероде и

полностью экстрагируется в органический слой это свойство используют для количественного разделения и определения  $\text{Si}^{+2}$  от  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$  которые остаются в водном растворе.

3. Позволяет определить микропримеси. Пример фосфор определяют образованием фосфорно молибденовой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  синего цвета, очень чувствительная реакция на алкалоиды. При экстракции бутанолом концентрация анализируемого вещества увеличивается в 5 раз.

### **Люминесцентные методы анализа.**

Люминесцентные методы анализа основаны на явлении люминесценции и предназначены для качественного так и количественного анализа очень малых: ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$ г/л) количеств веществ.

Явление люминесценции: Многие вещества способны к самостоятельному свечению обусловленное различными воздействиями: Излучение видимых лучей веществом или его раствором при его облучении коротковолновыми лучами или при других видах физического воздействия называют – люминесценцией. Как само явление, так и люминесцирующие вещества нашли широкое применение в аналитической химии.

Однако не все вещества способны люминесцировать. Органические вещества или их комплексные соединения, имеющие разветвленную систему сопряженных связей, способны к люминесценции благодаря наличию в них так называемого триплетного состояния энергетического уровня обусловленное нижеследующим расположением спинов в  $2^x$  вырожденных энергетических уровнях.

Электроны, перешедшие из основного на возбужденную молекулярную орбиталь, при наличии такого триплетного уровня, возвращаются на основную, через триплетный уровень.

При этом часть энергии ( $E_T$ ) рассеивается в виде тепловой энергии. При возвращении электронов из триплетного на основную орбиталь наблюдается люминесцентное излучение с энергией –  $E$  люминесценции. Приведенный

рисунок ясно иллюстрирует закон Стокса явления люминесценции которая гласит энергия люминесценции всегда меньше энергии возбуждения то есть  $E_{л} < E_{в}$ .

Поскольку энергия электромагнитных лучей обратно пропорциональна длине волны  $E = 1/\lambda$  нм то согласно закону Стокса при облучении, веществ способных к люминесценции, коротковолновыми, ультрафиолетовыми лучами наблюдается люминесценция длинноволновых лучей видимого диапазона то есть  $\lambda_{л} > \lambda_{в}$

### **Классификация явления люминесценции**

1. Термолюминесценция - свечение при термическом воздействии. Пример - свечение инфракрасных лучей раскаленным металлом.

2. Хемолюминесценция – люминесценция за счет энергии химической или биохимической реакции. Пример: свечение фосфора при его окислении когда химическая энергия окисления - восстановления превращается в световую, или свечение улиток или кошачьих глаз в темноте когда биохимическая энергия превращается в световую.

Измерив интенсивность хемолюминесценции можно определить количество вещества участвующей в химической или биохимической реакции.

3. Фотолюминесценция – вторичное длинноволновое свечение при облучении вещества более коротковолновыми лучами. Фотолюминесценция подразделяется на:

а). Фосфоресценцию – люминесценция продолжающаяся некоторое время даже после прекращения подачи энергии возбуждения.

б). Флуоресценция – кратковременное свечение быстро затухающее после прекращения энергии возбуждения.

### **Факторы влияющие на интенсивность флуоресценции.**

Интенсивность флуоресценции зависит от таких факторов как pH, температуры и концентрации.

1.Зависимость флуоресценции от рН среды. Вещества флуоресцирующие лишь при определенном значении рН называют флуоресцирующими индикаторами. Пример:

Название	Интервал рН, изменение окраски свечения.	Изменение цвета флуоресцентного свечения.
1.Салициловая кислота.	2,5 – 4.0	Бесцветно – голубое
2. Умбелиферон.	6,5 – 7.6	Бесцветно - голубое
3. Папаверин	9,5 – 11.0	Желто - голубое

Такие индикаторы используются для установления точки эквивалентности при кислотно-основном титровании технологических, окрашенных растворов кислот и оснований где применение обычных индикаторов не возможно.

### 2.Зависимость флуоресценции от температуры.

Интенсивность флуоресценции обратно пропорционально температуре и лучше наблюдается в охлажденных растворах. При повышении температуры из-за усиления Броуновского движения энергия люминесценции растрчивается на соударения и приводит к температурному гашению флуоресценции.

3.Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации выражено в законе Вавилова которая гласит что люминесценция возможна в очень разбавленных растворах с концентрацией меньше  $10^{-4}$  мол/л. При больших концентрациях происходит температурное гашение свечения из за взаимных соударений флуоресцирующих частиц и рассеивания энергии люминесценции в виде тепловой энергии. Таким образом для наблюдения высокой интенсивности флуоресценции исследуют разбавленные растворы при низкой температуре, и определенной величине рН раствора.

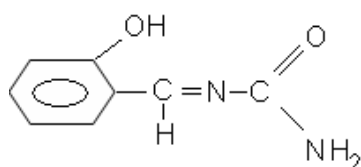
## Классификация люминесцентных методов.

Люминесцентные методы анализа делятся на косвенные и прямые методы. В косвенных методах флуоресценцию используют для установления точки эквивалентности в титриметрических методах.

В прямых методах проводят непосредственное измерение интенсивности флуоресценции - метод называется флуориметрией.

Прямой метод люминесцентного анализ - флуориметрия основано на законе Вавилова согласно которому в области малых концентрации  $10^{-7}$  -  $10^{-4}$  моль/л интенсивность флуоресценции раствора линейно зависит от концентрации  $\Phi = k \cdot C$ . При увеличении концентрации более чем  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  м/л линейность  $\Phi$  от  $C$  нарушается из-за концентрационного гашения что выражается в ослаблении свечения.

Применение флуориметрии. Флуориметрией определяют количество веществ, обладающих сооственной флуоресценцией (например: витамин В<sub>1</sub> вазелиновое масло) или количество веществ способных образовать флуоресцирующие соединения. Пример: ион алюминия  $Al^{3+}$  не флуоресцирует но его комплексное соединение с салицил-о-аминофенолом флуоресцирует ярко зеленым светом следовательно с помощью этого лиганда можно определять количество ионов алюминия.



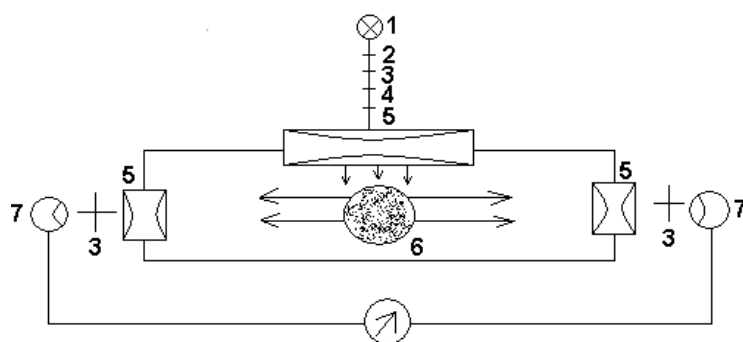
Семикарбазон салицилового альдегида обладает желто-зеленой флуоресценцией а его комплекс с  $Zn^{+2}$  флуоресцирует синим цветом

Сущность прямого флуориметрического метода сводится к измерению интенсивности флуоресцентного излучения которое прямолинейно связано с концентрацией флуоресцирующего вещества в очень разбавленных растворах при комнатной температуре или в охлажденных термостатированных растворах.



## Устройство флуориметра.

Флуориметр состоит из:



1. Кварцевой лампы источника УФ лучей.
2. Диафрагмы.
3. Штроке.
4. Светофилтр.
5. Кварцевые линзы.
6. Кювета с исследуемым раствором.
7. Фотоэлемент

*Расчет концентрации исследуемого раствора проводят по формуле*

$$C_x = (N_x - N_k) \cdot C_{ст} / (N_{ст} - N_k)$$
 где  $N_k$  – показание флуориметра для

контрольного раствора сравнения.

$N_{ст}$  – показания флуориметра для стандартного раствора.

$N_x$  – Показания флуориметра для раствора вещества идентичного стандартному но неизвестной концентрации.

$C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ УСВОЕНИЯ КУРСА.

1. На каких принципах основана классификация химических методов анализа?
2. Классификация методов анализа по способу проведения и по массе навески.
3. Цель и задачи аналитической химии.
4. Цель и задачи фармацевтического анализа.
5. На каких принципах основана классификация химических методов качественного анализа?
6. Укажите отличительные признаки параметров чувствительности аналитических реакций.
7. Какова должна быть степень чистоты реактивов, применяемых в аналитической химии?

8. Растворимость электролита. Назовите факторы, повышающие и понижающие растворимость.
9. Напишите формулу расчета растворимости осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .
10. Сущность солевого эффекта?
11. Отличительные признаки теорий Аррениуса и Бренстеда – Лоури.
12. Отличия протолитической теории и теории Льюиса.
13. Константа протолитического равновесия.
14. Направление протолитической реакции.
15. По каким признакам отличают кислотные буферные смеси от основных.
16. Напишите формулу расчета pH ацетатной и аммиачной буферной смеси.
17. Принципы разделения катионов IV группы от катионов V и VI групп:  
Напишите уравнения реакции растворения амфотерных гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в щелочах.
18. Распишите амфотерные свойства аминифенола и аминокислот.
19. Укажите отличие нивелирующего и дифференцирующего свойств неводного растворителя.
21. Напишите уравнения реакции обнаружения иона  $\text{Mn}^{2+}$ , которые основаны на окислительно–восстановительных свойствах.
22. Составьте схему разделения и обнаружения катионов магния и марганца из их смеси.
23. Значение комплексных соединений в медицине.
24. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Привести примеры.
25. Дентантность лиганда, координационное число атома комплексообразователя.
26. Константа устойчивости и нестойкости.
27. Ряд устойчивости Ирвинга-Уильямса одготипных комплексов.
28. Влияние pH, концентрации лиганда, посторонних ионов, ионной силы и температуры на процессы комплексообразования.
29. Способы разделения и обнаружения  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Hg}_2^{2+}$ , а также  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  при их совместном присутствии.

30. Активная доля лиганда и условная константа устойчивости (нестойкости).
31. Дайте определение органическим реагентам.
32. Требования, предъявляемые к органическим реагентам.
33. Назовите аналитические эффекты реакций нитрит и нитрат ионов с антипирином. Напишите уравнения реакций.
34. Индикаторы, определение и примеры.
35. Виды, способы и фактор концентрирования.
36. Осаждение и соосаждение, привести примеры.
37. Жидкостная экстракция и ее значение в аналитической химии.
38. Основные понятия жидкостной экстракции.
39. Константа и коэффициент распределения
40. Степень извлечения и фактор разделения.
41. Адсорбционная и распределительная хроматография. Сущность, отличие и механизм разделения смеси.
42. Осадочная и пиковая хроматография. Сущность и отличие.
43. Гель и ионообменная хроматография. Сущность, отличие.
44. Колоночная и плоскостная хроматография.
45. Понятие о газовой, газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии.
46. Одномерная и двумерная хроматография в тонких слоях сорбента.
47. Классификация методов количественного анализа.
48. Требования к реакциям, применяемым в количественном анализе.
49. Виды ошибок количественного анализа.
50. Классификация и сущность гравиметрических методов, три типа химиогравиметрических определений.
51. Требования к окислителю и осадителю осаждаемой формы анализируемого вещества.
52. Составьте схему анализа нитрит и нитрат ионов при совместном присутствии.
53. В чем отличие аморфных осадков от кристаллических?

54. Зависимость растворимости осадка от радиуса осаждаемого катиона.
55. Условия получения кристаллических осадков.
56. Виды соосаждения и его влияние на результаты анализа.
57. Коллоидные растворы. Мицелла.
58. Дайте определение понятиям коагуляция, седиментация, пептизация.
59. Цель и задачи метрологической обработки результатов анализа.
60. Способы устранения случайных ошибок.
61. Меры по устранению систематических ошибок.
62. Точность аналитических весов и правила взвешивания на аналитических весах.
63. Химические ошибки, причины их возникновения и способы устранения.
64. Преимущества и недостатки титриметрических методов.
65. Сущность титриметрического метода и процесса титрования.
66. Сущность понятий титрант, титруемый раствор, точка эквивалентности. Привести пример.
67. Чувствительность и точность методов титриметрии.
68. Отличительные признаки титриметрии от гравиметрии.
69. Классификация методов титриметрии и требования к реакциям.
70. Грамм эквивалент и фактор эквивалентности. Примеры.
71. Титр и формулы расчета титра. Примеры.
72. Формула расчета навески для приготовления стандартного раствора.
73. Формула расчета эквимольной (нормальной) концентрации раствора, приготовленной по точной (аналитической) навеске.
74. Коэффициент нормирования к нормальности.
75. Требования к установочным (стандартным) веществам.
76. Приготовление стандартного раствора. Фиксаналы и их применение.
77. Классификация кислотно-основного титрования, титранты-стандарты, применяемые индикаторы, а также назначение (сфера использования).
78. Природа кислотно-основных индикаторов и причина изменения их окраски.

79. Объемные и индикаторные ошибки, причины возникновения и способы их устранения.
80. Виды индикаторных ошибок. Отличие водородной и кислотной ошибки, примеры.
81. Сущность и отличительные признаки гидроксильной и основной ошибки, примеры.
82. Уровень титрования и его влияние на величину скачка титрования.
83. Зависимость величины скачка титрования от константы диссоциации определяемого вещества.
84. Формулы расчета pH в точках эквивалентности первой и второй ступени титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и подбор индикаторов.
85. Применение кислотно-основного титрования.
86. Сходство и отличительные признаки заместительного титрования и титрования остатка первого титрования, привести примеры.
87. Можно ли при заместительном алкалиметрическом титровании солей аммония в качестве индикатора использовать метилоранж?
88. Укажите схожесть и отличия в расчетных формулах, используемых в прямом и косвенном методах кислотно-основного титрования.
89. Напишите формулы логарифмической и экспоненциальной зависимости Э.Д.С. О.В.Р. с константой равновесия  $K_p$ .
90. Требования к О.В.Р., применяемых в редоксиметрии.

### Тесты

- |  |  |
|--|--|
| <p>1. Аргентометрия основана на реакциях:</p> <p>А. Нейтрализации</p> <p>В. Окисления и восстановления</p> <p>С. Осаждения</p> <p>Д. Гидролиза</p> | <p>Е. Комплексообразования</p> <p>2. Аргентометрия включает в себя методы:</p> <p>А. Перганатометрии</p> <p>В. Мора и Фольгарда</p> <p>С. Алкалиметрии</p> |
|--|--|

- D. Ацидиметрии  
E. Хроматометрии
3. Рабочим раствором в методе Мора является:
- A. Роданид аммония  
B. Нитрат серебра  
C. Нитрат аммония  
D. Хлорид серебра  
E. Хлорид золота
4. Методами аргентометрии определяется концентрация ионов:
- A. Хлоридов  
B. Нитратов  
C. Фосфатов  
D. Силикатов  
E. Висмутатов
5. Метод Мора в аргентометрии проводится в среде:
- A. Кислой  
B. Щелочной  
C. Нейтральной  
D. Аммиачной  
E. Хлористоводородной
6. Индикатором в методе Мора служит:
- A. Метилоранж  
B. Фенолфталеин  
C. Хромат калия  
D. Перманганат калия  
E. Сульфид аммония
7. В точке эквивалентности в методе Мора выпадает осадок:
- A. Кирпичного цвета хромата серебра  
B. Белый осадок хлорида серебра  
C. Серый осадок нитрата серебра  
D. Красный осадок роданида серебра  
E. Бурый осадок гидроксида серебра
8. Точку эквивалентности в методе Мора определяют по:
- A. Изменению цвета индикатора  
B. Изменению цвета осадка  
C. По обесцвечиванию раствора  
D. По началу выпадения осадка  
E. По прекращению выпадения осадка
9. В методе Фольгарда используются два рабочих раствора:
- A. Кислота и основание  
B. Нитрат серебра и хлорид натрия  
C. Нитрат серебра и роданид аммония  
D. Роданида аммония и хлорида натрия  
E. Роданида серебра нитрата аммония
10. В методе Фольгарда используется индикатор:

- A. Железоаммонийные квасцы
  - B. Хлорид калия
  - C. Алюмокалиевые квасцы
  - D. Оксид алюминия
  - E. Эриохром чёрный
11. В методе Фольгарда в аргентометрии используют метод:
- A. Прямого титрования
  - B. Обратного титрования
  - C. Синхронного титрования
  - D. Одновременного титрования
  - E. Окрашенного титрования
12. В т.э. В методе Фольгарда  $\text{AgCl}$  окрашивается в красный цвет, образующимся:
- A. Хлоридом железа
  - B. Роданидом калия
  - C. Роданидом железа
  - D. Хроматом серебра
  - E. Гидроксидом серебра
13. Произведение растворимости - это величина, характеризующая условия реакции:
- A. Осаждения
  - B. Окисления
  - C. Восстановления
  - D. Нейтрализации
  - E. Гидролиза
14. Из двух соединений - хлорид серебра и хромат серебра обладает

меньшим значением ПР:

- A. Хлорид серебра
  - B. Хромат серебра
  - C. Имеют равные значения ПР
  - D. Хромат калия
  - E. Комплекс хлорида и хромата серебра
15. При титровании хлорид ионов нитратом серебра в аргентометрии в т.э. образуется первым:
- A. Хлорид серебра
  - B. Хромат серебра
  - C. Выпадает одновременно
  - D. Дихромат серебра
  - E. Нитрат серебра
16. Произведение растворимости есть величина постоянная и равна:
- A. Произведению концентрации продуктов реакции
  - B. Произведению концентрации ионов, образующих осадок
  - C. Произведению концентрации ионов, образующихся в процессе реакции
  - D. Произведению концентрации исходных веществ
  - E. Произведению концентрации веществ в растворе
17. При растворении  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в присутствии фенолфталеина раствор

окрашивается в цвет:

- A. Синий
- B. Оранжевый
- C. Малиновый
- D. Бурый
- E. Бесцветный

18. При растворении  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в присутствии метилоранжа раствор окрашивается в цвет:

- A. Синий
- B. Оранжевый
- C. Малиновый
- D. Жёлтый
- E. Бесцветный

19. Качественной реакцией на ион  $\text{Al}^{3+}$  является реакция соли алюминия с:

- A.  $\text{NaOH}$
- B.  $\text{HCl}$
- C.  $\text{BaCl}_2$
- D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- E.  $\text{BaCO}_3$

20. Качественной реакцией на ион  $\text{Sn}^{2+}$  является реакция соли олова с:

- A.  $\text{BaCl}_2$
- B.  $\text{KOH}$
- C.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- F.  $\text{HCl}$
- D.  $\text{CO}_3$

21. Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  растворяется в:

- A. Спирте
- B. Эфире
- C.  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- D.  $\text{NaOH}$
- E. Толуоле

22. Качественной реакцией на ион  $\text{Pb}^{2+}$  является реакция соли свинца с:

- A.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- D.  $\text{HNO}_3$
- E.  $\text{CH}_3\text{OH}$

23. Осадок  $\text{PbSO}_4$  растворяется в:

- A.  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- B.  $\text{KOH}$  нагревание
- C.  $\text{HCl}$
- D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нагревание
- E.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  охлаждение

24. Качественной реакцией на ион  $\text{Cl}^-$  является реакция солей хлора с:

- A.  $\text{AgNO}_3$
- B.  $\text{NaNO}_3$
- C.  $\text{KNO}_3$
- D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- E.  $\text{KOH}$

25. Качественной реакцией на ион  $\text{Br}^-$  является реакция солей брома с:

- A.  $\text{AgNO}_3$
- B.  $\text{NaNO}_3$
- C.  $\text{KNO}_3$



D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

E. KOH

26. Качественной реакцией на ион  $\text{J}^-$  является реакция солей йода с:

A.  $\text{AgNO}_3$

B.  $\text{NaNO}_3$

C.  $\text{KNO}_3$

D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

E. KOH

27. Качественной реакцией на  $\text{PO}_4^{3-}$  является реакция кислых солей фосфорной кислоты с:

A.  $\text{BaCl}_2$

B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

C.  $\text{KNO}_3$

D.  $\text{NaNO}_3$

E. KOH

28. Качественной реакцией на  $\text{PO}_4^{3-}$  является реакция кислых солей фосфорной кислоты с:

A.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

B. Магнезиальной смесью

C.  $\text{KNO}_3$

D.  $\text{NaNO}_3$

E. KOH

29. Осадок гидроксида алюминия растворяется в:

A. Эфире

B. Спирте

C.  $\text{CH}_3\text{COOH}$

D. HCl

E. Тoluоле

30. Одной из характерных реакций на ион  $\text{Sn}^{2+}$  является реакция восстановления солей:

A. Висмута

B. Натрия

C. Калия

D. Железа

E. Свинца

31. Характерной реакцией на ион  $\text{Sn}^{2+}$  является реакция восстановления солей:

A. Ртути

B. Натрия

C. Калия

D. Железа

E. Свинца

32. Качественной реакцией на ион  $\text{Al}^{3+}$  является реакция солей алюминия с

A. HCl

B.  $\text{NaNO}_3$

C. Ализарином

D.  $\text{CH}_3\text{COOH}$

E. Диметилглиоксимом

33. Соединение алюминия, обладающее антиацидным свойством:

A. Алюминия сульфат

- В. Алюминия гидроксид  
 С. Алюминия оксид  
 D. Алюмокалиевые квасцы  
 E. Алюминия триацетат
34. Соль алюминия применяемая для очистки воды:
- A. Алюминия сульфат  
 B. Алюминия гидроксид  
 C. Алюмокалиевые квасцы  
 D. Нитрат алюминия  
 E. Карбонат алюминия
35. Соединение алюминия, применяемое в медицине как вяжущее, противовоспалительное и кровоостанавливающее средство:
- A. Алюминия сульфат  
 B. Алюминия гидроксид  
 C. Алюмокалиевые квасцы  
 D. Нитрат алюминия  
 E. Карбонат алюминия
36. Соединение алюминия, применяемое при ушибах в качестве примочек и т.Д.:
- A. Основной уксуснокислый алюминий  
 B. Сульфат алюминия  
 C. Нитрат алюминия  
 D. Алюмокалиевые квасцы  
 E. Карбонат алюминия
37. Качественной реакцией на анион  $\text{NO}_3^-$  является реакция солей азотной кислоты с:
- A. Металлической медью в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 B. Металлическим железом  
 C. Металлическим серебром  
 D. Гидроксидом натрия  
 E. Гидроксидом аммония
38. Характерной реакцией на анион  $\text{NO}_3^-$  является реакция солей азотной кислоты с:
- A. Сульфатом железа  
 B. Сульфатом натрия  
 C. Сульфатом калия  
 D. Сульфатом алюминия  
 E. Сульфатом свинца
39. На ион  $\text{CO}_3^{2-}$  можно проводить качественную реакцию с:
- A.  $\text{NaCl}$   
 B.  $\text{BaCl}_2$   
 C.  $\text{NaNO}_3$   
 D.  $\text{KNO}_3$   
 E.  $\text{LiNO}_3$
40. Качественной реакцией на ион  $\text{CO}_3^{2-}$  является реакция солей угольной кислоты с:
- A.  $\text{HCl}$   
 B.  $\text{NaNO}_3$   
 C.  $\text{KNO}_3$

D.  $\text{AlCl}_3$

E.  $\text{LiNO}_3$

41. Качественной реакцией на ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  является реакция соли уксусной кислоты с:

A.  $\text{H}_2\text{CO}_3$

B.  $\text{HCl}$

C.  $\text{H}_3\text{PO}_4$

D.  $\text{HNO}_3$

E.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$

42. Характерной реакцией на ион  $\text{Zn}^{2+}$  является реакция катиона с:

A. Раствором дифенилтиокарбозона

B.  $\text{AgNO}_3$

C.  $\text{KNO}_3$

D.  $\text{NaNO}_3$

E. Раствором диметилглиоксима

43. Ионы  $\text{Ag}^+$  обладают следующим свойством:

A. Вяжущее

B. Антисептическое

C. Противоаллергическое

D. Способствует росту

E. Замедляет рост

44. Качественной реакцией на ион  $\text{Ag}^+$  является реакция иона  $\text{Ag}^+$  с:

A.  $\text{NH}_4\text{OH}$

B.  $\text{KNO}_3$

C.  $\text{CuSO}_4$

D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

E.  $\text{FeSO}_4$

45. На ион  $\text{Ag}^+$  проводят качественную реакцию солей серебра с:

A.  $\text{KNO}_3$

B.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

C.  $\text{CuSO}_4$

D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

E.  $\text{FeSO}_4$

46. Титр раствора, где на титрование 10 мл  $\text{HCl}$  израсходовано 15,5 мл 0,05 N  $\text{NaOH}$  равен:

A. 0,0029

B. 0,0055

C. 0,0775

D. 0,292

E. 0,775

46. Методом ацидиметрии можно определить количество:

A. Щелочи

B. Кислоты

C. Кислоту и щелочь

D. Или кислоту или щелочь

E. Смесь кислоты и щелочи

47. Рабочий раствор - это раствор:

A. С известной концентрацией

B. Не зависящий от концентрации

C. С неизвестной концентрацией

D. Работающий при любой концентрации

- Е. Определяющий цвет индикатора
48. Какой индикатор используется в методе оксидиметрии
- А. Не используется  
 В. Тимолфталейн  
 С. Фенолфталейн  
 D. Лакмус  
 Е. Метилоранж
49. Определение нормальности и титра раствора  $\text{KMnO}_4$  производится
- А. По щавелевой кислоте  
 В. По слабому основанию  
 С. По сильному основанию  
 D. По серной кислоте  
 Е. По гидроксиду натрия
50. Метод объемного анализа, используемый для определения ионов хлора в моче называется:
- А. Аргентометрия  
 В. Алкалиметрия  
 С. Перманганатометрия  
 D. Ацидиметрия  
 Е. Хроматометрия
51. Метод аргентометрии основан на реакциях:
- А. Осаждения  
 В. Окислительно-восстановительной  
 С. Нейтрализации  
 D. Комплексообразования

- Е. Замещения
52. Точка эквивалентности в методе аргентометрии определяется:
- А. По образованию окрашенного осадка  
 В. По изменению цвета индикатора  
 С. По изменению цвета рабочего раствора  
 D. По образованию окрашенного комплекса  
 Е. По точке излома кривой титрования
53. Параметр на основании которого судят о последовательности образования осадков в аргентометрии:
- А. Произведение растворимости  
 В. Показатель рН  
 С. Показатель рОН  
 D. Константа диссоциации  
 Е. Молярная концентрация
54. Формулой по которой рассчитывается произведение растворимости является:
- А.  $IP = [A^+]^n [B^-]^m$   
 В.  $pH = -\lg [H^+]$   
 С.  $pOH = -\lg [OH^-]$   
 D.  $K_d = [AB] / [A^+]^n [B^-]^m$   
 Е.  $C_m = m / MV$

55. Осадок из раствора начинает выпадать при значении:

- A.  $PP < [A^+]^n [B^-]^m$
- B.  $pH < 7$
- C.  $pOH < 7$
- D.  $K_d = 10^{-9}$
- E.  $C_M = 1$  моль/л

56. Качественным реактивом на ион  $Fe^{+3}$  является:

- A.  $K_4[Fe(CN)_6]$
- B.  $Na_2[Co(CNS)_4]$
- C.  $NH_4OH$
- D.  $Na_4HC_4O_4$
- E.  $NaCl$

57. Метод титриметрического анализа для определения жёсткости воды называется:

- A. Комплексометрия
- B. Аргентометрия
- C. Перманганатометрия
- D. Алкалиметрия
- E. Иодометрия

58. В комплексометрии в качестве рабочего раствора используется:

- A. Раствор Трилона Б
- B. Раствор иода
- C. Сильная кислота
- D. Сильное основание
- E. Перманганат калия

59. В комплексометрии в качестве индикатора используется:

- A. Эриохром чёрный
- B. Тимолфталейн
- C. Фенолфталейн
- D. Метилоранж
- E. Метилкрасный

60. Для определения концентрации кислот и оснований используется метод объёмного анализа называемый:

- A. Нейтрализации
- B. Оксидиметрия
- C. Перманганатометрия
- D. Комплексометрия
- E. Осаждения

61. Метод нейтрализации в свою очередь делится на методы:

- A. Алкалиметрия, ацидиметрия
- B. Перманганатометрия, хроматометрия
- C. Иодометрия, хроматометрия
- D. Комплексометрия, хелатометрия
- E. Аргентометрия, перманганатометрия

62. Точка эквивалентности в методе нейтрализации определяется:

- A. По изменению окраски индикатора

- В. По выпадению осадка
- С. По изменению окраски осадка
- Д. По изменению цвета рабочего раствора
- Е. По точке излома кривой титрования

63. Для определения концентрации веществ с кислой или щелочной реакцией, применяется метод титриметрии, называемый:

- А. Нейтрализации
- В. Оксидиметрии
- С. Осаждения
- Д. Комплексонометрии
- Е. Аргентометрии

64. Для определения концентрации  $\text{HCl}$  в желудочном соке из методов титриметрии используется метод:

- А. Алкалиметрии
- В. Аргентометрии
- С. Перманганатометрии
- Д. Ацидиметрии
- Е. Хроматометрии

65. Рабочим раствором, используемым в методе алкалиметрии является:

- А. Гидроксид натрия
- В. Гидроксид аммония
- С. Гидроксид меди
- Д. Серная кислота

Е. Азотная кислота

66. Метод оксидиметрии, используемый для определения концентрации пероксида водорода называется:

- А. Перманганатометрия
- В. Алкалиметрия
- С. Ацидиметрия
- Д. Хроматометрия
- Е. Хроматометрия

67. Рабочим раствором, используемым в методе перманганатометрии является:

- А. Перманганат калия
- В. Дихромат калия
- С. Раствор иода
- Д. Перманганат кальция
- Е. Раствор гидроксида натрия

68. Роль индикатора в методе перманганатометрии выполняет:

- А. Рабочий раствор
- В. Метилоранж
- С. Метиловый красный
- Д. Фенолфталеин
- Е. Исследуемый раствор

69. В основе метода оксидиметрии лежат реакции:

- А. Окисления-восстановления
- В. Нейтрализации
- С. Обмена

- D. Осаждения  
 E. Комплексообразования
70. Метод комплексонометрии, используемый при отравлении организма тяжелыми металлами основан на процессе:
- A. Образования хелатов  
 B. Нейтрализации  
 C. Замещения  
 D. Обмена  
 E. Окислении-восстановлении
72. Вещество, образующее циклический комплекс с тяжелыми металлами называется:
- A. Комплексоном  
 B. Эриохромом  
 C. Органическим веществом  
 D. Рабочим раствором  
 E. Титрантом
73. Индикатор, используемый в методе комплексонометрии:
- A. Эриохром черный  
 B. Комплексон  
 C. Эриохром красный  
 D. Эриохром желтый  
 E. Эриохром синий
74. В зависимости от количества в организме элементы делятся на:
- A. Микро-, олиго- и макробиогенные  
 B. Микробиогенные и ультрамикробиогенные  
 C. Макробиогенные и ультрамакробиогенные  
 D. s, p, d – элементы  
 E. s, p, d и f – элементы
75. Процесс, на котором основан аргентометрический метод титриметрии называется:
- A. Осаждение  
 B. Окисление  
 C. Восстановление  
 D. Гидролиз  
 E. Обмен

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга 1, 2003 г.
2. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982 г.
3. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.

### Дополнительная

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия", 1979 г.
2. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред. проф. Васильева. – М. "В.Ш.", 1976 г.
3. "Бессероводородные методы качественного анализа" под ред. Крешкова, 1989 г.