

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

NaOH
 AgNO_3

Могилев 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«МОГИЛЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени А. А. КУЛЕШОВА»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

Составитель
Л. Д. Поляченко



Могилев
МГУ имени А. А. Кулешова
2015

Электронный аналог печатного издания:

Аналитическая химия : конспект лекций / сост. Л.Д. Поляченко. –
Могилев : МГУ имени А. А. Кулешова, 2015. – 84 с. : ил.

ISBN 978-985-568-098-8

В конспекте рассмотрены химические методы анализа, дается их классификация. Излагаются способы отбора и перевода в раствор проб неорганического и органического состава, основные понятия метрологии химического анализа, приводится необходимый минимум теоретического материала гравиметрических и титриметрических методов анализа. Изложенный материал подкреплён таблицами, графиками и рисунками.

Издание предназначено для студентов специальности «Биология. Химия». Оно может быть также использовано студентами высших учебных заведений, обучающихся по другим специальностям химического и технологического профиля.

УДК 543

ББК 24.4

Аналитическая химия : конспект лекций. – Электр. данные. –
Могилев : МГУ имени А. А. Кулешова, 2015. – 84 с. : ил. – Загол. с
экрана.

212022, г. Могилев,
ул. Космонавтов, 1
Тел.: 8-0222-28-31-51
E-mail: alexpzn@mail.ru
<http://www.msu.mogilev.by>

© Поляченко Л.Д., составление, 2015

© МГУ имени А.А. Кулешова, 2015

© МГУ имени А.А. Кулешова,
электронный аналог, 2016

Лекция № 1

ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ЕЕ СТРУКТУРА И ЗНАЧЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава веществ. Это не просто наука, которая накапливает и систематизирует знания – она имеет огромное практическое значение в жизни общества. Химический анализ служит средством контроля производства и качества продукции в целом ряде отраслей народного хозяйства. Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технических наук, физики, биологии, медицины, изучения окружающей среды используют положения и методы аналитической химии. Без данных анализа невозможно грамотное проведение технологических процессов в металлургической, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Важность проблем, возникающих в связи с защитой окружающей среды, ставит одной из задач подготовку высококвалифицированных специалистов, способных принимать деятельное участие в эколого-аналитическом мониторинге.

Осуществлять программу, намеченную по охране окружающей среды, может специалист, в полной мере владеющий основами аналитической химии, ее методами. Химический анализ незаменим в медицинской диагностике, биотехнологии, пищевой промышленности. Выяснение химического состава почв, удобрений, кормов и сельскохозяйственной продукции важно для нормального функционирования агропромышленного комплекса. От уровня химического анализа, оснащенности лабораторий методами, приборами, реактивами зависит развитие многих наук. Среди других химических дисциплин аналитическая химия занимает одно из ведущих мест.

Аналитик-исследователь создает, совершенствует, теоретически обосновывает методы анализа, придумывает новые аналитические приборы. Он создает методики анализа различных объектов. Аналитик-практик делает анализы, подчас разные, каждый раз новые, или однотипные, массовые, поэтому следует различать аналитическую химию и аналитическую службу, т.е. службу, которая обеспечивает конкретный анализ определенных объектов.

Есть еще одна категория специалистов, которые выполняют анализ не постоянно, а по необходимости. Им нужны результаты анализа для получения и объяснения своих результатов в другой области деятельности, например, почвовед, биолог, медик-клиницист.

Многие практические приемы аналитической химии и аналитические методики были известны еще в глубокой древности. Например, методом пробирного анализа (без растворения пробы) контролировали чистоту драгоценных металлов, устанавливали их содержание в рудах и сплавах. Развитие промышленности и различных производств потребовало новых методов анализа. В XVIII в. Р. Бойль заложил основы качественного химического анализа. М.В. Ломоносов впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций, установил один из основных законов природы – закон сохранения массы вещества. Огромное влияние на развитие химии и других наук оказало открытие в 1869 г. Д.И. Менделеевым периодического закона, а его учебник «Основы химии» стал руководством для развития аналитической химии. Дальнейшее развитие теоретических основ химии: открытие закона действующих масс, теории электролитической диссоциации, химической термодинамики и химического равновесия позволило разработать принципы количественного анализа. Большое принципиальное значение имело для аналитической химии исследование комплексных соединений металлов с органическими соединениями, использование для анализа окислительно-восстановительных реакций. С начала XX в. начинают интенсивно развиваться инструментальные методы анализа: спектральные методы, хроматографические, полярография и др. В настоящее время существует большое количество методов анализа для определения основных веществ, примесей и микропримесей. Они подробно изложены в имеющейся учебной литературе [1–9].

Классификация методов анализа

За более чем 300-летнюю практику аналитическая химия накопила большое количество различных методов и методик анализа. Все эти методы необходимо классифицировать, чтобы можно было быстро выбрать наиболее точный и пригодный для данного объекта анализ.

Методы анализа разделяют на качественные и количественные. С помощью качественного анализа можно узнать, из каких компонентов или элементов состоит исследуемый объект, а количественный анализ определяет количественное соотношение компонентов или элементов в этом объекте. Методы качественного и количественного анализа по принципу, положенному в основу анализа, и средствам его проведения делятся на

химические, физико-химические, физические методы, биологические методы. В основе химических методов анализа лежат определенные химические реакции, и для их выполнения необходима только чистые химические реактивы и обычная или мерная посуда. Физические и физико-химические методы анализа используют зависимость тех или иных физических свойств исследуемого образца от количества или концентрации искомого элемента. Обычно для выполнения такого анализа необходимы довольно сложные приборы. Биологические методы анализа основаны на поведении живых объектов (растений, микроорганизмов) в зависимости от количества или концентрации элемента в пробе.

Методы анализа классифицируют и по другим признакам. Например, различают валовой анализ, то есть анализ всего объекта, или локальный анализ, который позволяет проанализировать только необходимую часть образца; деструктивный или анализ без разрушения; дискретный, разовый или непрерывный анализ, который проводят непрерывно в течение всего технологического процесса. Анализ может быть контактный и дистанционный, т.е. анализ, который проводят на расстоянии, не имея самого вещества в руках.

Классификация может быть основана на природе определяемых частиц: изотопный, атомный, молекулярный, функциональный, фазовый анализ и т.д. Различают методы анализа и по используемому для анализа количеству вещества: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-количественные методы, т.е. анализы проводят как с граммовыми количествами, так и с микрограммами вещества.

Методы химического анализа неорганических и органических соединений значительно отличаются друг от друга, т.к. большая часть водных растворов неорганических веществ является электролитами, а органических – неэлектролитами, поэтому различными являются методы и средства анализа этих веществ.

Химические методы анализа подразделяют на **гравиметрию** (весовой анализ) и **титриметрию** (методы объемного анализа). Аналитическая химия имеет большое количество методик, которые позволяют определить как содержание **основных компонентов** (от 100 до 1%), так и содержание **примесей** (от 1% до $10^{-3}\%$) и **микропримесей** (менее $10^{-3}\%$). С помощью **гравиметрии** обычно определяют **основные** компоненты, титриметрические методы анализа чаще используют для определения содержания примесей. Содержание микропримесей проводят физико-химическими или физическими методами анализа с использованием различных приборов.

Используемые в анализе химические вещества по чистоте делятся на технические, чистые (ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч)

и особо чистые (осч). Все они сильно отличаются друг от друга по содержанию примесей. Для анализа используют реактивы с маркой чда или хч. Если таких реактивов нет, то имеющиеся реактивы чистят перегонкой, перекристаллизацией, экстракцией.

Следует различать понятия – метод анализа и методика анализа. Метод – это принцип, заложенный в основу анализа, а методика (пропись) – это подробное описание анализа данного объекта с использованием определенного метода.

Лекция № 2 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Любой метод анализа в первую очередь предполагает знание качественного состава образца, т.е. прежде, чем определить количественный состав, необходимо выяснить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества. Существуют химические и физические методы определения качественного состава пробы. К физическим методам анализа относят эмиссионный спектральный анализ, рентгено-флуоресцентный, нейтронно-активационный анализ. Эти методы позволяют достаточно быстро определить состав анализируемого образца, но требуют очень дорогого и сложного стационарного оборудования и высококвалифицированного обслуживающего персонала. В тоже время химический качественный анализ позволяет использовать обычное лабораторное оборудование. Он позволяет определить состав вещества любому химику. Часто анализ может быть проведен непосредственно в поле, на улице или на рабочем месте (on-site), поэтому он до сих пор широко применяется на практике.

Химический качественный анализ использует химические реакции, при которых наблюдается изменение окраски раствора, выделение или растворение осадка, образование газа или образование характерных кристаллов, окраска пламени горелки, образование цветных расплавов с бурой. Таким образом, в химическом качественном анализе используются такие реакции, в которых изучаемое вещество дает четко выраженный визуальный **аналитический сигнал**. Например, ион серебра всегда образует белый осадок с ионом хлора, присутствие в образце натрия определяется по окрашиванию пламени горелки в ярко желтый цвет. На присутствие карбонатного иона указывает выделение газа при добавлении к пробе соляной кислоты, а в присутствии кобальта расплав буры окрашивается в сине-сиреневый цвет. Химический качественный анализ обычно проводят с

очень маленькими количествами вещества – масса пробы составляет 0,01–0,1 г и объем раствора – 0,1–10 мл. Для проведения полного качественного анализа вещество должно быть переведено в раствор.

Все используемые в химическом качественном анализе реагенты подразделяют на специфические, селективные и групповые.

Специфическим называют реагент, с помощью которого удастся обнаружить данный ион **в присутствии всех других ионов**. Например, ион NH_4^+ можно обнаружить в присутствии любых других ионов с помощью щелочи, а крахмал – по реакции с йодом.

Селективным (избирательным) называют реагент, который позволяет обнаружить лишь небольшое число ионов. Например, с помощью диметилглиоксима можно обнаружить Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} и Cu^{2+} .

Групповой реагент образует осадки с целой группой ионов, которые образуют с реагентом продукты с похожими свойствами. Например, HCl образует с Ag^{+1} , Hg_2^{+2} , Pb^{+2} трудно растворимые осадки белого цвета, а H_2SO_4 осаждает одновременно Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} .

Обнаружение ионов в исследуемом растворе можно проводить двумя способами: **дробным** или **систематическим**.

При **дробном** методе искомые ионы обнаруживаются **из отдельных порций** исследуемого раствора **в любой последовательности с помощью специфических или селективных реактивов**. Однако, поскольку таких реагентов очень мало, а в исследуемом растворе практически всегда присутствует смесь ионов, которые с данным реагентом дают одинаковый аналитический сигнал (мешающие ионы), то перед обнаружением данного иона его необходимо **отделить** от мешающих ионов. **Разделение** ионов и последующее их **обнаружение** проводят с помощью систематического анализа. При использовании **систематического** анализа вначале с помощью групповых реагентов в отдельных порциях исследуемого раствора устанавливают наличие определенных групп, а затем в строго определенной последовательности **разделяют ионы на группы** и отделяют группы друг от друга. Далее по определенной схеме проводят **разделение ионов внутри группы**. Для этого отделяют все мешающие ионы, затем обнаруживают данный, используя характерные для этого иона аналитические реакции.

Существуют различные схемы разделения катионов на группы элементов с помощью различных групповых реагентов.

Наиболее теоретически разработанной схемой является **сероводородная схема**, основанная на различной растворимости сульфидов, хлоридов и карбонатов различных катионов. Однако одним из групповых реагентов

в этой схеме разделения является очень ядовитый сероводород, поэтому в настоящее время эта схема в учебных целях используется редко.

Аммиачно-фосфатная схема разделения катионов основана на различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Она обычно используется для проб, содержащих фосфат-ион.

Кислотно-основная схема разделения основана на различном отношении катионов к действию кислот, щелочей. Она учитывает амфотерные свойства гидроксидов различных катионов и их способность к комплексообразованию с аммиаком.

В настоящее время чаще всего используется кислотно-основная схема разделения катионов. По этой схеме все наиболее часто встречающиеся в массовых анализах катионы: Ag^+ , Pb^{+2} , Hg_2^{+2} , Cu^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} , Sb^{+5} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ подразделяют на шесть групп.

1-я аналитическая группа: Ag^+ , Pb^{+2} , $[\text{Hg}_2]^{+2}$.

Групповым реагентом является хлористоводородная кислота, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

2-я аналитическая группа: Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} .

Групповым реагентом является серная кислота, которая осаждает эти катионы в виде не растворимых в воде сульфатов.

3-я аналитическая группа: Al^{+3} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Cr^{+3} , Zn^{+2} .

Групповым реагентом является гидроксид натрия. Гидроксиды этих элементов имеют амфотерные свойства.

4-я аналитическая группа: Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Bi^{+3} , Sb^{+3} , Sb^{+5} .

Групповым реагентом является водный раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, не растворимых в избытке раствора аммиака.

5-я аналитическая группа: Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2} .

Групповым реагентом является водный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения.

6-я аналитическая группа: K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Эта группа не имеет группового реагента, способного осадить одновременно все катионы.

Перед проведением систематического анализа проводят предварительные испытания пробы на присутствие катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ с помощью специфических и дробных реакций, так как эти ионы вводятся в пробу в процессе анализа. Затем проверяют с помощью групповых реагентов присутствие в пробе аналитических групп. Если присутствуют все

группы катионов, то разделяют ионы на группы. Разделение на группы проводят, начиная с катионов 1-й аналитической группы. Для этого к раствору добавляют соляную кислоту и отделяют центрифугированием 1-ю аналитическую группу. Затем с помощью серной кислоты так же отделяют катионы 2-й аналитической группы. При добавлении раствора щелочи и перекиси водорода осаждаются гидроксиды катионов 3, 4 и 5-й аналитических групп. Разделение катионов этих групп основано на различном отношении их гидроксидов к избытку щелочи. При добавлении избытка щелочи в раствор переходят катионы 3-й группы, которые образуют амфотерные гидроксиды, а катионы 4-й и 5-й групп остаются в осадке. После отделения катионов 3-й группы осадок, содержащий гидроксиды 4-й и 5-й групп, растворяют в соляной кислоте, к раствору добавляют раствор аммиака. При этом катионы 4-й и 5-й аналитических групп вновь осаждаются в виде гидроксидов. При добавлении избытка аммиака к осадку гидроксидов катионы 5-й группы, которые образуют растворимые комплексные аммиакаты, переходят в раствор, а катионы 4-й группы в виде гидроксидов остаются в осадке. Так разделяют катионы 4-й и 5-й группы.

После разделения катионов на группы по определенной схеме проводят разделение катионов внутри группы и обнаружение каждого катиона в отдельности.

Например, разделение катионов в 1-й аналитической группе основано на различной растворимости хлоридов в горячей воде. Так PbCl_2 хорошо растворяется в горячей воде, а хлориды серебра и одновалентной ртути остаются при этом в растворе в виде осадков. Отделив раствор, содержащий ион Pb^{+2} , можно доказать его присутствие с помощью раствора KI . При реакции с KI ион Pb^{+2} образует ярко желтые золотистые кристаллы PbI_2 . Разделение ионов Pb^{+2} и $[\text{Hg}_2]^{+2}$ основано на различном поведении этих ионов при добавлении раствора гидроксида аммония.

Необходимо помнить, что при проведении систематического качественного анализа необходимо строго придерживаться последовательности разделения и определения катионов.

Качественный анализ **анионов** основан на тех же принципах, что и анализ на катионы. В качественном анализе пробы на содержание анионов чаще используют дробный анализ, но для ряда анионов необходимо использовать и систематический анализ. Все наиболее часто встречающиеся анионы подразделяют на аналитические группы по их окислительно-восстановительным свойствам или по характеру взаимодействия с групповыми реагентами AgNO_3 и BaCl_2 . Анионы подразделяют на три группы (таблица 1), при этом анионы 3-й группы не имеют группового реагента.

Таблица 1 – Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.	Соли бария практически не растворимы в воде.
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 в азотнокислой среде.	Соли серебра практически не растворимы в воде и азотной кислоте.
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет.	Соли бария и серебра хорошо растворимы в воде.

Важнейшей количественной характеристикой аналитических реакций является **чувствительность**. Ее характеризуют различными величинами, которые показывают минимальное количество обнаруживаемого вещества в различных объемах анализируемого раствора. Например, **пределом обнаружения** (или обнаруживаемым минимумом) называют наименьшую массу вещества (мкг), которую можно достоверно открыть данной аналитической реакцией в 1 капле (0,02–0,03 мл) предельно разбавленного раствора. **Предельная концентрация** – это наименьшая концентрация определяемого вещества в растворе. Чувствительность аналитических реакций всегда следует сравнивать в одинаковых единицах. Например, ион Cu^{2+} образует с избытком аммиака васильково-синий раствор комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, который позволяет определить ионы меди при их концентрации в растворе не менее 0,007 мг/мл. При реакции Cu^{2+} с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выпадает красно-коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При использовании этой реакции можно обнаружить ионы меди при концентрации 0,0001 мг/мл. Следовательно, реакция обнаружения иона меди с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ более чувствительная, чем реакция с раствором аммиака.

Лекция № 3 ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Анализ любого вещества начинается с правильного **отбора пробы**. Чтобы получить точные сведения о составе анализируемого объекта, было бы правильным провести анализ всего вещества, например, нескольких вагонов сырья. Однако проанализировать тонны или килограммы вещества не представляется возможным, поэтому анализируют только определенную часть вещества. Однако эта часть **пробы должна полностью**

отражать химический состав всего объекта, иначе любой даже самый точный анализ не будет отражать истинное содержание того или иного элемента в пробе. Такую пробу называют **представительной**. Операции отбора представительной пробы различны для разных видов продукции. Причем эта операция настолько важна для анализа, что для отбора пробы каждого вида продукции существуют особые стандарты (ГОСТы).

Отбор гомогенных (однородных) проб (газы, жидкости) проводить не сложно, а для гетерогенной (неоднородной) пробы это – сложная операция, т.к. с ростом величины частиц и уменьшением массы пробы возрастает ошибка отбора.

Вначале отбирают **генеральную пробу**. Основной принцип отбора – генеральная проба должна быть составлена из возможно большего числа порций вещества (**точечных проб**), взятых совершенно произвольно из разных точек объекта исследования. Однако полученная таким образом проба еще не пригодна для анализа, т.к. она слишком велика и неоднородна. Поэтому ее измельчают, гомогенизируют. Измельчение проводят в различных мельницах или ступках, затем делят измельченную пробу на части и сокращают (уменьшают) ее массу. Существует особый прием сокращения, который называется **квартованием**. Прием заключается в том, что проба делится на четыре части, две части пробы отбрасываются. Оставшаяся проба опять перемешивается, вновь делится на четыре части и вновь отбрасываются две четверти пробы. Так поступают до тех пор, пока не получают необходимое для анализа количество вещества. Эта сокращенная проба идет на анализ в лабораторию (**лабораторная проба**). Полученная лабораторная проба делится на три части. Одна часть пробы остается для арбитражного анализа, если у аналитика с заказчиком возникнут какие-либо спорные вопросы. Другая часть идет на предварительное исследование образца, а третья часть пробы предназначается собственно для анализа. Если отобранная проба не может быть сразу проанализирована и должна храниться некоторое время, то при хранении пробы нужно создавать соответствующие условия, т.к. в процессе хранения она может адсорбировать влагу или другие газы из воздуха, а часть летучих веществ может улететь или окислиться.

Анализ любого образца на содержание определяемого элемента проводят, либо зная **точную массу** анализируемого образца, либо, в случае анализа жидких образцов, **точный объем** исследуемого раствора. Твердый анализируемый образец, как правило, содержит переменное количество воды. Вода может быть адсорбирована поверхностью образца, сорбирована капиллярами или окклюдирована полостями руд, горных пород. Бывает

и вода химически связанная, например, кристаллогидратная. Для правильного определения состава образца влагу из него необходимо удалить, высушить до постоянной массы, т.е. необходимо получить **воздушно-сухую пробу**. Чаще всего пробу высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 1–2-х часов.

Существуют некоторые методы физического анализа, которые используют для анализа пробы в твердом состоянии, но большая часть методов анализа требует, чтобы образец находился в виде раствора, т.е. обязательным этапом анализа является перевод пробы в раствор.

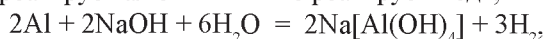
Разложение образцов. Переведение пробы в раствор

Лишь для очень простых объектов перевод вещества в раствор является простой операцией, т.к. воде растворяется очень небольшое количество веществ. Чаще всего это – долгий и трудный процесс. В анализируемом веществе различают основу (матрицу) и примеси. Для веществ с неорганической и органической матрицей способы разложения и перевода в раствор, в зависимости от поставленных перед аналитиком задач, довольно сильно различаются. Способы разложения делят на «сухие» и «мокрые». К первым относятся термическое разложение (пиролиз), спекание и сплавление, ко вторым – растворение, чаще всего в кислотах, их смесях, щелочах или органических растворителях.

Химическое (мокрое) разложение – это разложение с помощью различных растворителей. В идеальном случае растворитель должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа. Лучшим растворителем является вода.

Следует помнить, что в воде растворяются почти все соли щелочных металлов, все ацетаты, нитраты, многие хлориды, за исключением хлоридов серебра, свинца и одновалентной ртути. Хорошо растворимы в воде многие сульфаты, за исключением сульфатов бария, стронция, кальция и свинца (+2). Так как в воде растворяется небольшое число веществ, то обычно для растворения используют кислоты: соляную, разбавленную серную, кислоты-окислители или их смеси.

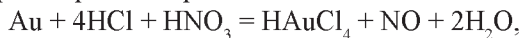
При переводе металлов и сплавов в раствор необходимо помнить об их положении в ряду напряжений. Например, ясно, что металлическая медь не будет растворяться в соляной кислоте, но растворится в азотной. Смесь меди и алюминия необходимо вначале обработать раствором щелочи, с которой реагирует алюминий и не реагирует медь,



и только потом растворять медь

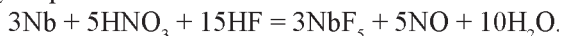


Золото можно растворить в царской водке

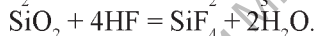
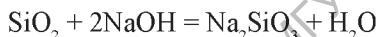


а серебро растворяется в азотной кислоте.

Для перевода в раствор тугоплавких металлов и сплавов часто используют их окисление в высшую степень окисления, и затем перевод в летучий фторид. Например, ниобий в присутствии плавиковой кислоты превращается в газообразный пентафторид, который удаляется из зоны реакции, поэтому реакция перевода этого тугоплавкого металла в раствор значительно ускоряется



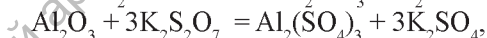
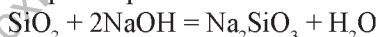
При растворении руд и минералов необходимо учитывать природу аниона матрицы. Например, в случае силикатных пород матрица SiO_2 имеет кислотный характер и не растворяется в кислотах. Ее можно растворить или в щелочах, или в плавиковой кислоте. При этом кремнезем SiO_2 удаляется в виде SiF_4 . Это сильно облегчает работу аналитика, так как кремниевая кислота часто образует коллоидные растворы, которые очень мешают анализу.



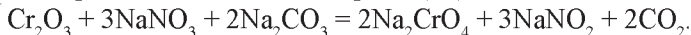
Сульфидные руды, например, FeS , переводят в раствор, окисляя S^{2-} в SO_4^{2-} , а сульфаты многих элементов хорошо растворимы в воде.



Для перевода в раствор наиболее труднорастворимых веществ их сплавляют с твердыми щелочами, селитрами, гидросульфатами или пиросульфатами щелочных металлов при высоких температурах. При этом оксиды превращаются в хорошо растворимые соли.



Вещество можно перевести в раствор, изменяя его степень окисления. Так, для перевода в раствор труднорастворимого Cr_2O_3 используют окислители, его переводят в соединения хрома (+6).



Для сплавления проб, в зависимости от химической природы матрицы, используют разные плавни – щелочные (NaOH , Na_2CO_3) или кислотные ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Операцию сплавления проводят в специальной посуде, так как этот процесс проходит при высоких температурах, в несколько сот градусов.

Разложение органических и биологических веществ

Для превращения органических и биологических веществ в удобную для анализа форму применяют различные виды их предварительной обработки. В воде, т.е. в полярном растворителе, растворяются только полярные органические молекулы, например, некоторые кислоты, амины, спирты. Часто используют также неполярные растворители. Например, при комнатной температуре многие органические вещества растворяются в спиртах, хлоруглеводородах, кетонах; для полимерных материалов используют такие растворители, как циклогексан, метанол. Очень часто для перевода в раствор органических, биологических веществ или продуктов питания применяют их сжигание при высоких температурах.

При анализе этих веществ определяют элементный состав, наличие определенных функциональных групп и содержание неорганических примесей. Для определения элементного состава органическая матрица обрабатывается окислителем для перевода углерода и водорода в углекислый газ и воду. В качестве окислителя могут быть использованы как кислород при высоких температурах, так и кислоты-окислители. Процесс окисления называют озолением. Озоление бывает **сухим** при окислении кислородом при высоких температурах или **мокрым** при окислении кислотами. Сухое озоление обычно проводят в открытом тигле в присутствии веществ, ускоряющих озоление. При этом из пробы удаляется органическая основа и остается зола, в которой обычно определяют неорганические составляющие вещества, например, тяжелые металлы.

Для определения основных органических компонентов, например азота, фосфора, углерода и т.д., используется сжигание образца в кислороде с последующим поглощением продуктов сгорания, например, по методу Дюма. Установка для определения макроэлементов представлена на рисунке 1.

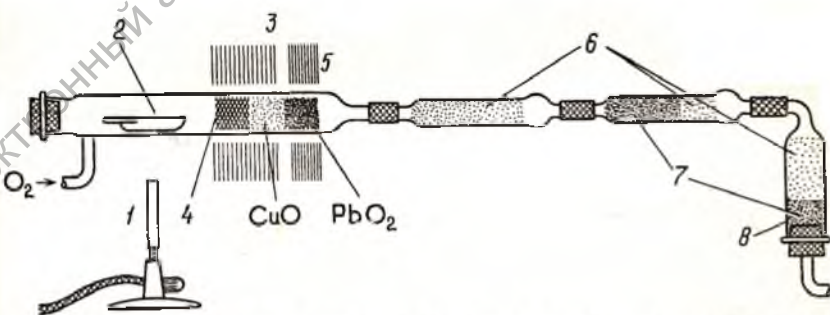


Рисунок 1 – Установка для определения углерода и водорода методом сжигания

Навеска исследуемого вещества помещается в лодочку (2) и сжигается в токе кислорода в электрической печи (3) в присутствии катализаторов CuO , PbO_2 , Pt (4,5). Продукты сгорания (вода, углекислый газ и др.) поглощаются в заранее взвешенных ампулах – вода поглощается безводным CaCl_2 (6), NaOH (7) поглощает CO_2 , (8) – предохранительная трубка.

На рисунке 2 представлена установка для определения азота в органическом веществе с предварительным переводом его в раствор с помощью кислот-окислителей по методу Кьельдаля. Навеска вещества помещается в колбу с длинным горлом (1) и ловушкой (2), чтобы не было потерь капель при кипячении. К веществу добавляется смесь концентрированных серной и азотной кислот, сульфат калия для увеличения температуры кипения смеси и сульфат меди в качестве катализатора.

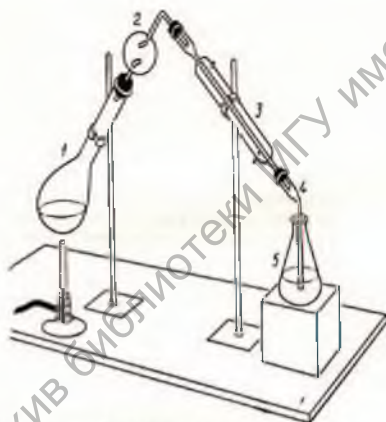


Рисунок 2 – Установка для отгонки и поглощения аммиака

При длительном кипячении проба полностью разлагается, и раствор становится прозрачным. Вся органическая основа окисляется, при этом азот переводится в сульфат аммония. Затем в колбу (1) добавляется концентрированный раствор щелочи, и аммиак отгоняется через водяной холодильник (3) и аллонж (4) в колбу (5), в которой находится раствор соляной кислоты с известной концентрацией. Содержание азота в пробе определяется методом обратного титрования стандартным раствором щелочи.

При нагревании органического вещества в атмосфере инертного газа или в вакууме большие сложные молекулы разлагаются на более мелкие

фрагменты, проанализировав которые методами физико-химического анализа, можно определить состав анализируемого вещества. Процесс разложения пробы в атмосфере инертного газа или в вакууме называется **пиролизом**. Пиролиз обычно проводится при температуре 300–700°C, но не выше, иначе все фрагменты могут разрушиться и анализ не даст нужной информации.

На различных стадиях анализа используются высокие температуры, а также реагенты, способные реагировать не только с анализируемой пробой, но и с лабораторной посудой. Посуду для проведения анализа изготавливают из боросиликатного стекла, фарфора, различных оксидов, металлов (платины, серебра, золота, никеля, железа, алюминия), пластмасс и др. Лабораторная посуда из боросиликатного стекла с высоким содержанием диоксида кремния обладают высокой химической стойкостью. Термостойкость стекла отмечается специальным значком на стенке стакана. Стойкость стекла к действию кислот выше, чем для щелочей. Фарфоровая посуда изготавливается из оксидов натрия, калия, алюминия и кремния. Посуда покрывается глазурью, в состав которой входят те же элементы и оксид кальция, но в другом количественном соотношении. Главное достоинство посуды из фарфора (тигли, чашки, лодочки) состоит в том, что ее можно использовать при высокой температуре (1100–1300°C). Из металлов, применяемых для изготовления посуды и приборов, в аналитической химии наибольшее распространение имеет платина. На платину практически не действуют обычные кислоты, в том числе и плавиковая кислота. Однако платину разрушают щелочи, царская водка, концентрированная фосфорная кислота при повышенных температурах. В ней нельзя озолить органические соединения в пламени горелки. Потери платины становятся особенно заметными при нагревании выше 1200°C. При щелочном сплавлении используются тигли из железа или никеля.

В настоящее время все чаще используется пластмассовая посуда. Наиболее пригодны для аналитических целей полиэтилен, полипропилен и фторопласт. В посуде из этих материалов, за исключением фторопласта, нельзя работать при высоких температурах, т.к. они деформируются. Изделия из полипропилена можно нагревать только до 110°C. При повышенных температурах полипропилен набухает и может растворяться в бензоле, четыреххлористом углероде и эфирах. Полипропилен стоек к кислотам, растворам щелочей, при комнатной температуре – к ряду органических растворителей. Посуда из фторопласта инертна почти ко всем неорганическим и органическим реагентам, за исключением фтора, расплавов щелочных металлов. Такой посудой можно пользоваться при тем-

пературах от минус 200 до плюс 250°C. Заметное разложение этого полимера начинается при 300°. Некоторым недостатком фторопласта является его низкая теплопроводность.

Лекция № 4 ОШИБКИ В АНАЛИЗЕ

Результаты анализа веществ имеют очень большое экономическое значение. От точности анализа зависит проведение технологических процессов, правильная медицинская диагностика, результаты научных исследований.

Поскольку, как уже отмечалось, анализ всей пробы вещества, например нескольких вагонов сырья, не представляется возможным, поэтому анализируют только представительную пробу вещества. Поэтому для расчета правильности результатов и определения ошибок анализа разработаны математические теории. Однако все математические методы расчета ошибок основаны на использовании бесконечно большого количества результатов анализа. Показано, что **истинное содержание** вещества в пробе может быть определено только тогда, когда аналитик имеет дело с генеральной совокупностью результатов. **Генеральной совокупностью** результатов называется все мыслимые **результаты**, которые могли быть получены для одного объекта разными методами, на разных приборах, разными аналитиками. **Число** таких **результатов** должно **приближаться к бесконечности**. Для генеральной совокупности ошибки аналитических результатов подчиняются нормальному **распределению Гаусса**. По введенным из распределения Гаусса формулам можно найти **истинное содержание** вещества в пробе. На практике обычно анализируют от 3-х до 5-и проб. В этом случае вместо генеральной совокупности результатов, используется **выборочная совокупность**. Для выборочной совокупности также имеются математические формулы для расчета ошибок при определении содержания вещества, но по этим формулам находят **не истинное значение, а только интервал значений**, в котором будет находиться **средний результат анализа с определенной долей вероятности**. Таким образом, при любой, самой тщательной работе, мы получаем не истинный, а только наиболее вероятный результат. Поэтому при проведении химического анализа нельзя ограничиваться единичным определением, а обязательно проводят для одной пробы несколько параллельных определений (3–5 опытов) в одинаковых условиях и используют средний результат анализа.

Любой метод анализа должен удовлетворять основным требованиям, таким, как точность и правильность анализа, воспроизводимость результатов. **Точность анализа** – это собирательная характеристика, включающая правильность и воспроизводимость анализа. **Правильность анализа** – это его соответствие истинному содержанию элемента в пробе. **Воспроизводимость** результатов характеризует разброс результатов около среднего результата анализа. Когда говорят о высокой точности анализа, предполагают, что результаты правильные и разброс данных незначителен. Количественной характеристикой воспроизводимости результатов является **доверительный интервал** и **доверительная вероятность**. **Доверительный интервал** показывает величину возможных отклонений результатов от среднего результата. Ширина доверительного интервала зависит от **доверительной вероятности**, которая показывает, сколько результатов из ста содержится в данном интервале.

Полученные результаты анализа всегда могут содержать ошибки. По способу вычисления ошибки можно разделить на абсолютные и относительные. При отработке методики анализа на стандартном образце определяют **абсолютную ошибку** анализа – она представляет собой разность среднего результата анализа и имеющегося истинного содержания в пробе. **Относительная ошибка** определяется отношением **абсолютной ошибки** к величине истинного результата, обычно она вычисляется в процентах.

Ошибки делят на **систематические, случайные и промахи**. **Систематические ошибки** вызваны постоянно действующей причиной. Они постоянны при всех измерениях, могут быть выявлены и устранены. Систематические ошибки могут быть вызваны неправильной настройкой весов или калибровкой других приборов – это **инструментальные ошибки**. Эти ошибки можно учесть, если **поверить приборы** или провести измерение на другом приборе. Систематические ошибки могут быть вызваны использованием несоответствующих стандартных образцов, например, стандартных образцов с другой матрицей. Взяв другие стандарты или приготовив другой стандартный раствор, можно исключить эту ошибку. Основной вклад в систематическую погрешность вносят **методические ошибки**. Это погрешности при отборе пробы, переведении пробы в раствор, из-за мешающего действия других элементов. Следует учитывать **реактивные ошибки**, т.е. ошибки, связанные с чистотой используемых реактивов. Для учета загрязнений в реактивах часто параллельно с анализом проводят холостой опыт, где при анализе используют все те же реактивы за исключением искомого элемента.

Наличие систематической ошибки можно выявить методом «**введено–найдено**». Для этого необходимо проанализировать по данной методике образец с известным содержанием искомого элемента. Отклонение результата анализа от содержания его в стандартном образце укажет на присутствие ошибки. Можно также изменить вдвое исходную навеску пробы. Если при удвоении навески результат изменится в два раза, то систематических ошибок нет.

Случайные ошибки нельзя обнаружить и учесть, так как их причина не известна. Однако, если доказано, что в результатах анализа нет систематической ошибки, то случайную ошибку можно рассчитать. Для расчета случайной ошибки используют распределение Стьюдента для выборочной совокупности результатов.

1. Проводят несколько параллельных определений и находят результаты $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Далее вычисляют средний результат, производя деление суммы результатов на число измерений: $\bar{x} = \Sigma x / n$.

2. Вычисляют разность Δ между полученным средним результатом $\bar{x}$ и каждым из полученных результатов $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Получают Δ с разными знаками, суммируют их и, если эта сумма близка к нулю, то делают вывод, что грубых ошибок в анализе нет.

3. Все полученные Δ возводят в квадрат и суммируют Δ^2 , затем вычисляют среднеквадратичную ошибку среднего результата σ по формуле: $\sigma = \pm \sqrt{\Sigma \Delta^2 / (n - 1)}$.

4. Среднеквадратичное отклонение σ используется для вычисления величины доверительного интервала среднего результата. Это количественная характеристика случайной ошибки. Величина интервала зависит от принятой доверительной вероятности, т.е. от числа результатов из ста, которые входят в этот интервал. В первом приближении можно считать, что с вероятностью 68% истинный результат будет находиться в интервале x истинное = $\bar{x}$ среднее $\pm \sigma$; с вероятностью 90% x истинное = $\bar{x}$ среднее $\pm 2\sigma$, с вероятностью 99% истинный результат будет находиться в интервале x истинное = $\bar{x}$ среднее $\pm 3\sigma$. Более точно величину доверительного интервала можно определить, используя коэффициенты Стьюдента, рассчитанные для выборочной совокупности результатов, которые приведены в таблицах.

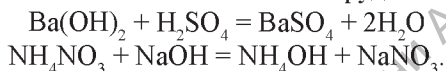
Промакс – это результат, резко отличающийся от среднего. Эту ошибку обычно легко найти. Если какой-то результат анализа отличается от среднего больше, чем на $\pm 3 \sigma$, то это считается **промахом**, грубой ошибкой, и этот результат необходимо отбросить и вновь произвести расчет уже без этого результата.

Лекция № 5

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИЗЕ

Все химические реакции, используемые в анализе, можно подразделить на 3 типа, которые отличаются и способом написания продуктов, и приемами их уравнивания: реакции ионного обмена, комплексообразования и реакции окисления-восстановления.

Как известно, **реакции ионного обмена**, это реакции, идущие без изменения степеней окисления элементов. Обычно они протекают быстро, без разрушения реагирующих ионов, и определить продукты реакции и их стехиометрию обычно не составляет особого труда.



При использовании химических реакций в анализе важно уметь рассчитывать величину эквивалента вещества.

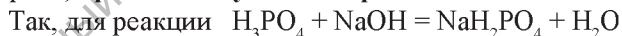
Эквивалентом вещества называют такую массу вещества, которая для реакций, идущих без изменения степени окисления, реагирует с ионом водорода или частицей, эквивалентной одному протону. **Эквивалент основания** рассчитывается как молярная масса основания, деленная на число гидроксильных групп в основании.

$$\text{Э}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}), \quad \text{Э}(\text{Ba(OH)}_2) = M(\text{Ba(OH)}_2)/2.$$

Эквивалент соли рассчитывается как молярная масса соли, деленная на число атомов металла и на степень окисления металла.

$$\begin{aligned}\text{Э}(\text{NaCl}) &= M(\text{NaCl}), \quad \text{Э}(\text{AlCl}_3) = M(\text{AlCl}_3)/3, \quad \text{Э}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \\ &= M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)/6.\end{aligned}$$

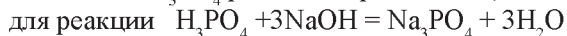
Эквивалент кислоты рассчитывается в зависимости от числа ионов водорода, принявших участие в реакции.



эквивалент H_3PO_4 равен молярной массе, деленной на единицу,



эквивалент H_3PO_4 равен молярной массе, деленной на 2,



эквивалент H_3PO_4 равен молярной массе, деленной на 3.

Написание продуктов для **реакций комплексообразования** и их уравнивание требует знания степени окисления центрального атома, которым чаще всего являются d- и f-элементы, а также координационного числа, которое для комплексов Вернера часто равно удвоенной степени окисления центрального атома. Определив внутреннюю и внешнюю коор-

динационные сферы комплексных соединений, можно написать продукты реакции комплексообразования. Уравнивание этих реакций, которые часто идут без изменения степеней окисления элементов, также не составляет труда. Например:



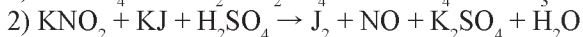
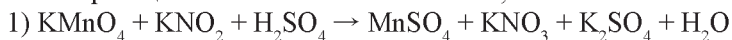
Если же комплексное соединение участвует в реакции окисления-восстановления, то для ее уравнивания следует применять правила для уравнивания реакций окисления-восстановления.

Для **реакций окисления-восстановления**, т.е. реакций, которые идут с изменением степени окисления, написание продуктов реакции и их уравнивание часто вызывают у студентов определенные трудности, т.к. состав получающихся продуктов сильно отличается от исходных веществ. В некоторых случаях продукты можно предсказать, используя величины окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций. Иногда реальные продукты в реакциях окисления-восстановления приходится определять экспериментально. Часто для определения наиболее вероятных продуктов реакции достаточно принять во внимание степени окисления элементов, их устойчивость и кислотно-основные характеристики оксидов и гидроксидов элементов. Следует воспользоваться следующим алгоритмом при написании реакций: необходимо определить **элементы, которые могут менять степень окисления** в процессе реакции и роль этих элементов в данной окислительно-восстановительной реакции, важно определить, какой элемент является окислителем, а какой – восстановителем.

Окислитель – элемент, который **принимает электроны** и при этом понижает свою степень окисления. Окислителями являются соединения, которые содержат элементы **в высшей или высокой степени окисления**. Например, окислителями являются KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , HNO_3 , MnO_2 , H_2O_2 , а также простые вещества, обладающие окислительными свойствами, – O_2 , O_3 , галогены и др.

Восстановитель – элемент, который **отдает электроны** и при этом повышает свою степень окисления. Восстановителями являются металлы, углерод, CO , H_2 , а также соединения, в которых имеются элементы с низкой степенью окисления (HCl , H_2S , NH_3 и др.).

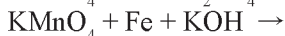
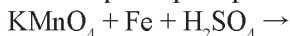
Если элемент в соединении имеет **промежуточную степень окисления**, то, в зависимости от условий, от химической природы других реагентов, он может быть и окислителем, и восстановителем. Например, нитрит калия в 1-й реакции является восстановителем, а во 2-й – окислителем:



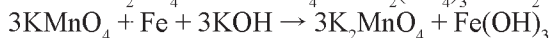
В первой реакции присутствует сильный окислитель KMnO_4 , который отнимает электроны у KNO_2 ; во второй реакции KJ проявляет свойства восстановителя, и ион йода отдает свои электроны нитриту калия.

Кислотно-основной характер оксида или гидроксида определяется в соответствии с его химическими свойствами. Следует помнить, что оксиды могут **реагировать друг с другом** с образованием соли только в том случае, если они относятся **к разным классам**. Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами или с кислотами, кислотные оксиды – с основными оксидами или со щелочами.

Рассмотрим примеры написания продуктов в разных средах.



В этих реакциях элементами переменной валентности являются марганец и железо. Марганец находится в высшей степени окисления (+7) и может только принимать электроны, т.е. KMnO_4 в данной реакции является окислителем, а металлическое железо – восстановителем. Оно отдает электроны и повышает свою степень окисления до наиболее устойчивой в данных условиях степени окисления +3. Марганец в соединении KMnO_4 в разных средах ведет себя по-разному. Известно, что в присутствии восстановителя в кислой среде, Mn^{+7} переходит в Mn^{+2} . В щелочной среде – в Mn^{+6} , а в нейтральной – до Mn^{+4} , превращаясь в MnO_2 . Таким образом, в данном случае в кислой среде в присутствии металлического железа марганец (+7) превращается в Mn^{+2} , а в щелочной среде – в Mn^{+6} . Для написания продуктов реакции удобно в первую очередь написать оксиды и определить их кислотно-основной характер. Двухвалентный марганец образует основной оксид MnO , который реагирует с серной кислотой и образует MnSO_4 . В щелочной среде Mn^{+6} образует кислотный оксид MnO_3 , который реагирует со щелочью и образует соль K_2MnO_4 . Оксид трехвалентного железа Fe_2O_3 имеет основной (или слабо амфотерный) характер. В кислой среде он образует соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а в щелочной – гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Остальные ионы участвуют в реакциях ионного обмена. Таким образом, для рассматриваемых реакций можно написать следующие продукты:



Реакции окисления-восстановления, которые протекают в растворах и зависят от pH раствора, следует уравнивать ионно-электронным способом уравнивания.

Для количественных расчетов в реакциях окисления-восстановления требуется знать эквиваленты веществ. Они рассчитываются с учетом

числа электронов и равны молярной массе вещества, приходящейся на один электрон. В зависимости от кислотности среды и других условий реакции окислительно-восстановительные эквиваленты могут иметь различные значения. Так например, для перманганата калия, который в кислой среде принимает пять электронов, молярная масса эквивалента равна $1/5$ молярной массы, а в сильно щелочной среде эквивалент равен молярной массе перманганата калия. Таким образом, для приготовления одного литра $0,1$ н раствора перманганата калия для работы в кислой среде необходимо взять $158,036/5 = 31,607$ грамма, а для работы в щелочной среде понадобится $158,036$ граммов KMnO_4 .

Лекция № 6 ГРАВИМЕТРИЯ

Гравиметрический метод анализа обычно используют для определения содержания основных элементов в пробе, когда содержание элемента находится в пределах от 1 до 100%. Это самый старый, очень хорошо отработанный и самый точный метод. Его точность составляет $0,1-0,3\%$. **Метод основан на переведении анализируемого элемента в трудно-растворимое соединение и определении массы осадка**, поэтому раньше этот метод называли весовым. Гравиметрия не требует практически никаких приборов, кроме аналитических весов, и единственным недостатком этого метода являются большие затраты времени на проведение анализа. При выполнении гравиметрического анализа выполняют следующие операции: усреднение пробы и взятие навески на аналитических весах; переводение пробы в раствор; осаждение вещества; фильтрование и промывание осадка; высушивание или прокаливание осажденного вещества; взвешивание осадка и расчет содержания элемента.

Для получения точных результатов анализа определяемый элемент нужно полностью перевести из раствора в осадок. Осадок (**его осадительная форма**) должен обладать малой растворимостью, быть чистым, без примесей и хорошо фильтроваться.

В первую очередь необходимо выбрать соединение, в виде которого будет осаждаться определяемый элемент. Растворимость осадка, т.е. оставшаяся в растворе концентрация определяемого вещества, не должна превышать погрешности аналитических весов ($\pm 0,0002$ г.).

Растворимость используемой для анализа труднорастворимой соли рассчитывают по величине произведения растворимости или по раство-

римости осадка. Так, содержание бария можно определить, осаждая его как в виде сульфата BaSO_4 , так и в виде карбоната BaCO_3 . Однако осаждение в виде сульфата бария предпочтительнее, т.к. произведение растворимости сульфата бария меньше, чем для карбоната ($\text{ПР BaSO}_4 = 10^{-10}$, $\text{ПР BaCO}_3 = 10^{-9}$).

Однако сравнивать произведение растворимости солей можно только в том случае, если мы имеем однотипные соли. Например, по произведению растворимости нельзя сравнивать PbSO_4 и PbI_2 , т.к. это соли разного типа. Расчет растворимости в первом случае ведется по формуле: $y = x^2$, а в случае йодида свинца по формуле: $y = 4x^3$. В данном случае необходимо сравнивать растворимость солей, а не произведение растворимости. Растворимость осадка, в соответствии с принципом Ле-Шателье, можно уменьшить, если при осаждении прибавить некоторый избыток осадителя. Например, при осаждении солей бария добавление некоторого избытка серной кислоты уменьшает растворимость сульфата бария. Однако нельзя использовать слишком большой избыток осадителя. В присутствии большого избытка осадителя или других, даже **индифферентных ионов** (ионов, не участвующих в реакции), растворимость осадка BaSO_4 может не только не уменьшиться, но даже увеличиться.

С увеличением концентраций растворов сильных электролитов между ионами усиливается их взаимодействие. Могут образовываться ассоциаты ионов в виде димерных, тримерных или других полимерных образований. Это приводит к изменению (уменьшению) количества частиц. Известно, что постоянство **концентрационной константы** равновесия, в том числе и произведения растворимости ПР, определяется постоянством количества частиц в растворе. С увеличением концентрации **любых** ионов в растворе электролита концентрационная константа равновесия начинает зависеть от концентрации раствора. Такую константу трудно использовать при расчетах. Поэтому для того, чтобы константа соответствовала своему названию, т.е. была постоянной, вместо концентрации ионов используют **активность** ионов, а вместо концентрационной константы используют константу, выраженную через активности, которая не зависит от концентрации раствора. Активность ионов (**a**) учитывает взаимодействие ионов в растворе и учитывает их ассоциацию в растворе. Она является величиной, пропорциональной концентрации, и равна: $a = \gamma c$, где c – концентрация иона, γ – **коэффициент активности**. Коэффициент активности определяется ионной силой раствора. **Ионная сила** (I) раствора равна: $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$, где c_i – концентрация ионов, z_i – их заряд.

Коэффициент активности (γ) обычно уменьшается с увеличением концентрации раствора. При выражении произведения растворимости BaSO_4 через активности имеем:

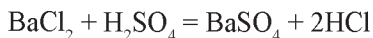


Для того, чтобы произведение растворимости ПР оставалось постоянным при уменьшении коэффициента активности, произведение концентраций ионов бария и сульфат-иона должно увеличиться, т.е. растворимость осадка должна возрасти. Это явление носит название **солевого эффекта**.

Опыт показал, что для полного осаждения достаточно брать полуторный избыток осадителя по отношению к расчетному. Для расчета количества осадителя нужно знать величину получаемого осадка.

Любой анализ начинают с взятия навески вещества. Величина навески ограничивается величиной получаемого осадка, т.к. с большими осадками трудно работать, а для слишком маленьких осадков увеличивается погрешность определения. На величину навески влияет природа получаемого осадка. Если получаемый осадок является **кристаллическим**, то расчет количества осадителя ведут на массу осадка, равную **0,5 г**. Если же осадок получается **аморфным**, то его величина не должна превышать величину **0,1–0,2 г**. При определении влажности в образце или содержании воды в кристаллогидрате берут большую навеску 1–2 г вещества. Кристаллические и аморфные осадки требуют разных условий осаждения. Различаются исходные температуры растворов и их концентрация, скорость добавления, перемешивания и т.д. Например, аморфные осадки обычно фильтруются медленнее, чем кристаллические, поэтому для ускорения фильтрования осаждение проводят из горячего разбавленного раствора в присутствии коагуляторов, в качестве которых часто используют разбавленные растворы нитрата аммония. Так как после осаждения дальнейший ход анализа предполагает либо высушивание, либо прокаливание осадка, то следует использовать такие осадители, которые при термообработке будут улетучиваться.

При определении бария в виде сульфата получается кристаллический осадок, поэтому расчет количества осадителя проводят по стехиометрическому уравнению



на **0,5 г осадка**. Например, если в качестве осадителя используется 0,2 н серная кислота, то для получения 0,5 г осадка BaSO_4 необходимо взять 21,4 мл этой кислоты. Для уменьшения растворимости осадка добавляем полуторный избыток осадителя, т.е. количество осадителя будет равно $21,4 \cdot 1,5 = 32,1$ мл.

Осадок отделяют от жидкости **фильтрованием** через бумажные или стеклянные фильтры. Фильтрование начинают с **декантации**, т.е. раствор над осадком осторожного сливают. Потом осадок промывают дистиллированной водой или раствором нитрата аммония и вновь сливают раствор с осадка. Только затем осадок **количественно** переносят на фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой с небольшим количеством осадителя для уменьшения его растворения.

Следующим этапом гравиметрического определения является сушка или прокаливание осадка. После высушивания химический состав осадка может оставаться прежним (например, в случае AgCl , BaSO_4). После прокалывания в муфеле при высоких температурах химический состав осадительной формы осадка часто изменяется (например, $\text{Al}(\text{OH})_3$ превращается в Al_2O_3).

Анализ заканчивают взвешиванием осадка и расчетом содержания определяемого элемента. Поэтому к **гравиметрической (весовой форме)** осадка существуют определенные требования. Осадок должен иметь точную химическую формулу и быть негигроскопичен. Весовая форма осадка должна иметь маленький пересчетный фактор, который определяется как отношение молярной массы определяемого элемента к молярной массе весовой формы. Чем меньше содержание этого элемента в весовой форме, тем меньше будут сказываться погрешности взвешивания на результатах анализа.

Для достижения требуемой точности анализа необходимо **тщательно проводить все операции и правильно использовать аналитические весы**. При работе с аналитическими весами вещество нельзя взвешивать на листочке бумаги, т.к. бумага гигроскопична. Для взвешивания используют бюкс, часовое стекло, тигель или пробирку. Гигроскопичные вещества и жидкости взвешивают только в закрытых бюксах. Нельзя взвешивать горячие или слишком холодные предметы. Взвешиваемый предмет должен иметь комнатную температуру, для чего его охлаждают в эксикаторе.

Лекция № 7

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

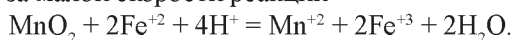
Титриметрия – совокупность методов количественного анализа, основанных на определении содержания вещества по точному объему прилитого реагента с известной концентрацией. Реагент приливается по порциям до достижения точки эквивалентности. Процесс добавления раствора реагента по порциям называется **титрованием**.

Титриметрический метод анализа имеет хорошую точность, быстр, не требует сложного оборудования, прост в использовании. Титриметрия широко используется как на производстве, так и в науке. Его часто применяют для определения примесей. Титриметрический метод был хорошо разработан уже к концу XIX в. Точность титриметрических методов анализа при тщательной работе может достигать $\pm 0,1\%$, а в массовых анализах легко достигается точность $\pm 0,3-0,5\%$. Этот метод еще называется объемным, так как он основан на определении точного количества реагента, который вступает в реакцию с определяемым элементом. Добавить точное количество реагента можно, если знать точный объем и точную концентрацию реагента. Для определения точных объемов в титриметрии используется калиброванная мерная посуда, существуют особые правила отсчета показаний по бюреткам, пипеткам и по использованию другой мерной посуды. Для приготовления растворов с точно известной концентрацией используются аналитические весы и мерные колбы. Растворы с точно известной концентрацией называют **стандартными или первичными стандартами**. Эти растворы готовят растворением точного количества стандартного вещества. **Стандартные вещества** – это такие вещества, которые имеют строго определенный химический состав. Эти вещества должны легко подвергаться очистке, например, перекристаллизации, должны быть устойчивы на воздухе, не гигроскопичны. Например, для приготовления стандартных растворов не могут быть использованы такие вещества, как гидроксид натрия и соляная кислота, т.к. NaOH поглощает воду и CO_2 из воздуха, а соляная кислота летуча и поэтому она может изменять свою концентрацию.

Растворы, концентрация которых определяется по первичному стандарту, **называются вторичными стандартами**. Вторичные стандарты готовят с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой. Их точную концентрацию определяют титрованием по первичному стандарту. Вторичные стандарты можно готовить в любой посуде и с использованием теххимических весов.

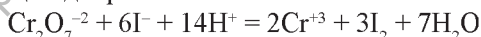
За время использования титриметрических методов анализа разработано большое количество методов и методик, которые можно классифицировать по разным признакам. **По типу используемых химических реакций** различают кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексонометрическое титрование; **по технике проведения** титрования титриметрические методы делят на прямое титрование, обратное и титрование заместителя. При **прямом титровании** титрант (раствор, которым проводится титрование) непосредственно добавляют

к титруемому веществу. Такой способ применим только тогда, когда существует необходимый индикатор и реакция идет быстро. Если скорость взаимодействия титранта и титруемого вещества мала, наблюдаются побочные реакции или отсутствует необходимый индикатор, то используют **метод обратного титрования**. Этот метод заключается в том, что к аликвотной части определяемого вещества добавляют **известный избыток** титранта. Затем находят количество титранта, которое не вошло в реакцию с определяемым элементом, путем титрования другим стандартным раствором. Например, прямое титрование диоксида марганца сульфатом железа невозможно из-за малой скорости реакции

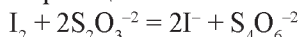


Поэтому навеску MnO_2 обрабатывают известным объемом раствора сульфата железа (+2), взятого в избытке, и нагревают смесь до полного завершения реакции. Не прореагировавший с MnO_2 сульфат железа оттитровывают стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Если определяемый элемент имеет постоянную степень окисления и не участвует в окислительно-восстановительных реакциях, или реакция протекает нестехиометрично, то можно использовать **титрование заместителя**. Для этого проводят реакцию анализируемого вещества с вспомогательным реагентом, а получившийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом. Например, непосредственное взаимодействие ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ протекает нестехиометрично, а реакция иона $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ и I_2 идет строго по стехиометрии. Поэтому для определения точной концентрации тиосульфатных ионов используют титрование заместителя. Для этого к избытку раствора иодида калия добавляют точно известное количество эквивалентов раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В результате реакции дихромата калия с KI



получается точно известное количество йода – количество эквивалентов йода равно числу эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Далее йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции:



Зная объем раствора тиосульфата натрия и количество эквивалентов йода, определяют точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: **метод пипетирования** или **метод аликвотных частей** и **метод отдельных навесок**.

Метод пипетирования заключается в титровании равных порций раствора (аликвот), отбираемых пипеткой из одной мерной колбы, в ко-

торой растворена навеска анализируемого вещества. На титрование должны пойти одинаковые объемы титранта.

В методе отдельных навесок на аналитических весах берется несколько близких по массе навесок вещества, которые помещают в разные колбы для титрования. Навески растворяют в небольшом произвольном объеме воды и проводят титрование каждого раствора, при этом объемы титранта получаются разными. Поскольку из навески известно точное количество эквивалентов вещества, то концентрация титранта должна быть одинаковой. Метод пипетирования более быстр, а метод отдельных навесок более точен.

Химические реакции, которые используются в анализе, должны протекать строго в соответствии со стехиометрическими законами. Поэтому основным понятием, которое используется при анализе, является моль вещества или химическое количество вещества. Масса одного моля вещества численно равна относительной атомной или молекулярной массе вещества и имеет размерность «г/моль». Один моль любого вещества имеет массу (г), равную его молярной массе.

В основе титриметрического метода лежит закон эквивалентов: **все вещества реагируют друг с другом и получаются после реакции в эквивалентных количествах.** В аналитической форме этот закон записывается следующим образом:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где N_1 – нормальность стандартного раствора, N_2 – нормальность анализируемого раствора, а V_1 и V_2 – объемы этих растворов.

Следовательно, если вещества реагируют и получаются в эквивалентных количествах, то, зная число эквивалентов хотя бы одного из реагирующих веществ, можно определить число эквивалентов всех других веществ, участвующих в реакции.

В аналитической практике наиболее часто используют следующие виды концентраций: нормальная, молярная, процентная и титр. **Нормальная концентрация** – число эквивалентов вещества в литре раствора. **Молярная концентрация** – число молей вещества в литре раствора. **Процентная концентрация** – число граммов вещества в 100 граммах раствора. **Титр** – число граммов вещества в 1 мл раствора.

Часто в расчетных задачах приходится рассчитывать массу вещества m из количества молей вещества n и наоборот. Для этого удобно использовать формулы: $n = m/M$, или $m = M \cdot n$, где M – молярная масса вещества.

Лекция № 8

РН РАСТВОРОВ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ

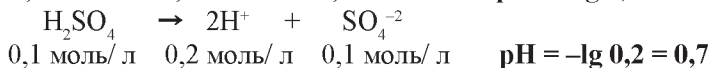
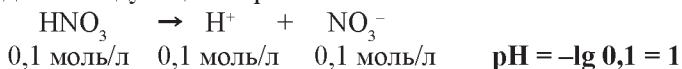
Метод кислотно-основного титрования основывается на реакции взаимодействия протона и гидроксила с образованием молекулы воды:



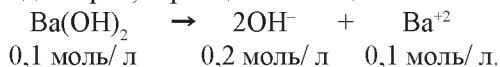
На самом деле протон H^+ не может существовать в водных растворах в свободном виде, он реагирует с молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ . Таким образом, эту реакцию следовало бы писать так: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Точно так же реакцию диссоциации кислоты было бы необходимо писать как $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Однако для упрощения записи реакций их обычно пишут для иона H^+ .

Этим методом определяют содержание кислот, оснований и гидролизующихся солей в водных растворах. В процессе титрования этих растворов меняется их водородный показатель $\text{pH} = -\lg \text{CH}^+$. Поэтому необходимо уметь определять концентрацию ионов водорода в этих растворах.

Как известно, вода обладает уникальными свойствами. Она растворяет вещество, подвергает его диссоциации, вступает с ионами в химическую реакцию, т.е. подвергает их гидролизу. По характеру диссоциации растворов электролитов их подразделяют на кислоты, основания и соли. Полезно помнить, что к сильным кислотам, т.е. веществам, которые в растворе полностью распадаются на ионы водорода и кислотный остаток, относятся следующие кислоты: HNO_3 , HCl , HBr , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 . Практически всегда это неорганические кислоты с большим числом атомов кислорода и малым количеством атомов водорода. При вычислении концентрации ионов водорода в растворах кислот необходимо написать уравнение диссоциации кислоты и определить число ионов водорода. Следует помнить, что **концентрация ионов** всегда вычисляется из **молярной концентрации** раствора. Например, для 0,1 М растворов сильных кислот расчет проводится следующим образом:



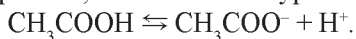
Так же определяется концентрация ионов гидроксила OH^- в растворах сильных оснований, к которым относятся гидроксиды щелочных металлов и гидроксиды бария, стронция и кальция.



Для определения pH раствора вычисляют величину $pOH = -\lg C_{OH^-}$, а затем по формуле $pH = 14 - pOH$ вычисляют водородный показатель. Так, для 0,1 М раствора $Ba(OH)_2$

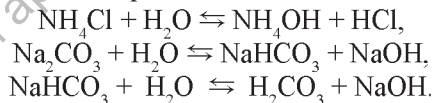
$$pOH = -\lg 0,2 = 0,7, \quad pH = 14 - 0,7 = 13,3.$$

Большая часть кислот и оснований относятся к слабым электролитам, т.е. их диссоциация неполная и обратимая, поэтому для расчета концентрации ионов водорода или гидроксидов требуется знание константы равновесия для процесса диссоциации. Величины констант диссоциации приводятся в таблицах. Например, в 0,1 М растворе уксусной кислоты в основном присутствуют недиссоциированные молекулы, а концентрация ионов водорода небольшая. Их количество можно вычислить из константы равновесия. Эту величину находим в таблицах, она равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Напишем уравнение диссоциации



Обозначив количество ионов водорода и ацетата за x , можно записать константу диссоциации в виде: $1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,1 - x)$. Решив это уравнение, получаем $pH = 2,88$. Отметим, что при одинаковой концентрации сильной соляной кислоты и слабой уксусной, концентрация ионов водорода в соляной кислоте почти в сто раз больше, чем в уксусной. В присутствии сильной кислоты диссоциация слабой кислоты подавляется, и расчет pH раствора можно вести в первом приближении по сильной кислоте. Аналогично проводится расчет pH растворов слабых оснований. В том случае, когда константа диссоциации слабого электролита очень мала, необходимо учитывать диссоциацию молекул воды.

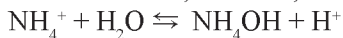
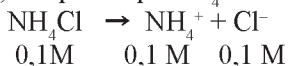
Водные растворы солей имеют разную кислотность. Например, pH водного раствора хлорида аммония NH_4Cl меньше 7, т.е. раствор кислый, а pH водного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 больше 7 – раствор щелочной за счет процессов гидролиза:



При расчетах pH растворов солей принимаем во внимание, что взаимодействию с водой (гидролизу) подвергаются лишь соли, образованные слабыми электролитами. Растворы солей, образованных сильными кислотами и щелочами, имеют нейтральную среду. Например, водный раствор хлорида натрия $NaCl$ имеет $pH = 7$. Примем, что все соли в водных растворах диссоциируют полностью, тогда концентрацию их ионов можно рассчитать по уравнению полной диссоциации.

Реакция гидролиза обратима, и pH гидролиза рассчитывают по константе гидролиза. В таблицах константа гидролиза отсутствует, ее рассчи-

тывают по формуле: $K_{\text{гидролиза}} = K_w / K_{\text{дисс.}}$, где $K_{\text{дисс.}}$ – константа диссоциации слабого электролита, K_w – ионное произведение воды (10^{-14}). Рассчитаем pH 0,1 М раствора NH_4Cl .



$$K_{\text{дисс.}} \text{NH}_4\text{OH} = 2 \cdot 10^{-5}, K_{\text{гидролиза}} = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$$

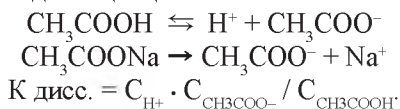
$$K_{\text{гидролиза}} = 5 \cdot 10^{-10}, \quad \text{pH} = 4,65.$$

Процесс гидролиза соли, образованной двухосновной кислотой, как, например, в случае раствора Na_2CO_3 , проходит по двум ступеням, и расчет pH раствора ведется по двум константам. При расчете pH гидролиза в расчете константы гидролиза необходимо учитывать соответствующую константу диссоциации. Например, для расчета константы гидролиза соды по первой ступени используется 2-я константа диссоциации угольной кислоты, а по второй ступени – 1-я. В том случае, когда соль образована слабой кислотой и слабым основанием, ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), расчет константы гидролиза ведется по формуле: $K_{\text{гидролиза}} = K_w / (K_{\text{дисс. кислоты}} \cdot K_{\text{дисс. основания}})$.

На реакцию гидролиза влияют все факторы, которые действуют на химическое равновесие. Гидролиз можно подавить или усилить, используя принцип Ле-Шателье.

В процессе титрования кислоты щелочью в растворе образуется соль. До достижения точки эквивалентности в растворе, кроме образовавшейся соли, имеется также не прореагировавшая кислота. В случае слабой кислоты она образует с солью раствор с особыми свойствами. Такой раствор называется **буферным раствором**. Основным свойством такого раствора является его способность поддерживать практически постоянным pH раствора при разбавлении, концентрировании, добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Буферными свойствами обладают смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, смеси кислых солей, например, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Рассмотрим, каким образом поддерживается постоянство кислотности в смеси уксусной кислоты и ацетата натрия. Напишем процессы диссоциации, происходящие в растворе, и рассчитаем pH этой смеси. Ион водорода получается при диссоциации слабой кислоты, поэтому расчет ведем по константе ее диссоциации



Обозначим за x концентрацию продиссоциировавших молекул кислоты, тогда концентрация ацетатных анионов будет равна сумме концентрации ионов из кислоты и из соли ($x + C$ соли), а концентрация кислоты будет равна (C_0 кислоты $- x$), тогда константа будет иметь вид

$$K_{\text{дисс.}} = C_{\text{H}^+} \cdot (x + C \text{ соли}) / (C_0 \text{ кислоты} - x).$$

Величиной x часто можно пренебречь, тогда получаем

$$K_{\text{дисс.}} = C_{\text{H}^+} \cdot C \text{ соли} / C_0 \text{ кислоты}.$$

После логарифмирования получим

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg (C \text{ соли} / C_0 \text{ кислоты}).$$

Из этой формулы расчета pH буферной смеси видно, что pH практически не меняется при разбавлении или концентрировании раствора, т.к. соотношение концентраций соли и кислоты стоит под знаком логарифма. При добавлении небольшого количества сильной кислоты ионы водорода соединяются с анионами, присутствующими в смеси в избытке, и происходит замена сильной кислоты на слабую. Поэтому добавка небольшого количества сильной кислоты практически не вызывает изменения pH. При добавлении щелочи ионы гидроксила соединяются с ионами водорода, образуя воду и небольшое количество соли, что также практически не скажется на pH раствора. Однако буферные растворы поддерживают кислотность постоянной только до прибавления определенного количества кислоты или щелочи, а после этого pH раствора начинает изменяться. **Емкость буферного раствора** равна количеству молей сильной кислоты или основания, при добавлении которого pH изменится на единицу. Для увеличения емкости буферный раствор готовят из концентрированных растворов одинаковой концентрации и при их соотношении 1:1.

Буферные растворы широко используются в химической практике, в анализе, многие биологические растворы, например, кровь и лимфа, обладают буферным действием.

Лекция № 9

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно-основного титрования или метод нейтрализации можно использовать во всех случаях, когда в растворе присутствуют ионы водорода или ионы гидроксила. Методом нейтрализации можно определять в растворе содержание сильных и слабых кислот, щелочей и некоторых других оснований, гидролизующихся солей. Используя методы прямого и обратного титрования, определяют содержание азота в солях аммония.

Как уже отмечалось, в любом титриметрическом методе основной задачей является приготовление стандартных растворов с точно известной концентрацией, и по этому стандартному раствору определяется точная концентрация рабочего раствора. Титрантами в методе кислотно-основного титрования (методе нейтрализации) обычно являются сильные кислоты или щелочи. Как уже отмечалось, приготовить растворы с точной концентрацией соляной, серной кислот, NaOH нельзя, так как эти вещества не являются стандартными. Поэтому при определении точной концентрации кислот в качестве стандартного раствора используют растворы буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а для определения точной концентрации щелочей используют раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При использовании буры точную нормальность соляной кислоты вычисляют по формуле

$$N_{\text{буры}} \cdot V_{\text{буры}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \quad \text{или} \quad N_{\text{HCl}} = N_{\text{буры}} \cdot V_{\text{буры}} / V_{\text{HCl}},$$

где $V_{\text{буры}}$ и V_{HCl} – соответственно, объем буры, который берется пипеткой, и объем соляной кислоты, который определяется по бюретке после нескольких титрований.

Для титриметрического метода особенно важно точно определить объем титранта в точке эквивалентности (ТЭ). Точку эквивалентности можно фиксировать либо с помощью химических индикаторов, либо измеряя какие-то физико-химические параметры в процессе титрования. Наибольшее применение в массовых анализах находят **химические индикаторы**, у которых при достижении точки эквивалентности меняется окраска. В методе нейтрализации в процессе титрования меняется pH раствора, поэтому в качестве индикаторов используются слабые органические кислоты или основания, у которых **разную окраску имеет молекулярная и ионная формы индикатора**, а их соотношение зависит от pH раствора.

Рассмотрим индикатор, который представляет собой слабую кислоту. В водном растворе эта слабая кислота будет обратимо диссоциировать по уравнению



Таким индикатором является, например, фенолфталеин. У фенолфталеина молекулярная форма HInd бесцветна, а ионная форма Ind^- окрашена в малиновый цвет. В щелочной среде, в соответствии с принципом Ле-Шателье, ионы водорода уходят из зоны реакции, равновесие рассматриваемой реакции сдвигается в сторону ионной формы. Раствор становится розовым при появлении даже незначительного количества избыточной щелочи. В силу тех же причин метиловый оранжевый в кислой среде – красный, а в щелочной среде – желтый (молекулярная форма имеет красную

окраску). Индикаторов, которые используются в методе нейтрализации, много, и для того, чтобы выбрать лучший индикатор, необходимо иметь количественный критерий. Для этого запишем константу равновесия для процесса диссоциации кислотного индикатора

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Ind}^-}}{C_{\text{HInd}}}.$$

В логарифмической форме и после некоторых преобразований это выражение будет иметь вид

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{Ind}^-}}{C_{\text{HInd}}}.$$

Таким образом, для любого индикатора такого вида мы имеем связь pH раствора, соотношения концентраций ионной и молекулярной форм и константы диссоциации данного индикатора. Величину pH, при которой происходит изменение окраски раствора, обозначают как pT.

Природа человеческого глаза такова, что глаз замечает изменение окраски только при соотношении двух форм 1/10 или 10/1. Тогда можно записать

$$\text{pT} = \text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$

Эта формула позволяет, зная константу диссоциации индикатора, определить интервал pH, в котором данный индикатор будет менять свою окраску.

Поведение индикаторов зависит от многих причин.

1. От температуры растворов, т.к. от температуры зависит величина константы равновесия.

2. От количества прибавленного индикатора. При добавлении большого количества индикатора окраска раствора будет яркой, поэтому труднее заметить переход окраски. При проведении титрования добавляют небольшое количество индикатора (2–3 капли). Кроме того, некоторое количество титранта может расходоваться на взаимодействие с индикатором, так как это – кислота.

3. Важен и порядок титрования. Например, переход окраски от желтого цвета к оранжевому заметить легче, чем от красного к оранжевому.

Для правильного выбора индикатора строят график зависимости изменения кислотности анализируемого раствора, т.е. pH, в процессе титрования от степени оттитровки α .

$$\alpha = \frac{V_i}{V_{\text{т.э.}}}$$

где V_i – объем титранта в данной точке титрования, $V_{\text{т.э.}}$ – его объем в точке эквивалентности.

Кривая титрования сильной кислоты щелочью

Для построения кривой титрования оттитруем 100 мл 0,1 н раствора HCl 0,1н раствором NaOH.

1. $\alpha = 0\%$. До титрования в растворе сильная кислота, $0,1\text{н} = 0,1\text{М}$, концентрация ионов водорода H^+ также равна $0,1$ моль/л.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 0,1 = 1.$$

2. $\alpha = 50\%$. 100 мл $0,1$ н раствора HCl + 50 мл $0,1$ н раствора NaOH .

Определим новую нормальную Сн и молярную См (они в данном случае равны) концентрацию оставшейся кислоты в полученном растворе.

$$\text{См} = (100 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,1) / 150 = 0,33, \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 1,48.$$

3-5. Таким же образом рассчитаем pH при степени оттитровки

$\alpha = 90\%$, $\alpha = 99\%$, $\alpha = 99,9\%$.

$\alpha = 90\% \rightarrow \text{pH} = 1,95$; $\alpha = 99\% \rightarrow \text{pH} = 3,3$; $\alpha = 99,9\% \rightarrow \text{pH} = 4,3$.

6. При добавлении 100 мл щелочи, т.е. при $\alpha = 100\%$, в растворе будет находиться соль (хлорид натрия), образованная сильной кислотой и сильным основанием. Поэтому гидролиза этой соли не будет, и pH в этой точке будет равно 7. $\alpha = 100\% \rightarrow \text{pH} = 7$.

7-9. После добавления 100,1 мл щелочи $\alpha = 100,1\%$, в растворе будет находиться избыток щелочи. Поэтому рассчитывают концентрацию щелочи в полученном растворе и, соответственно, pOH. Зная pOH, рассчитают pH из формулы $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

$\alpha = 100,1\%$, $\text{С OH}^- = (100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1) / 200,1 = 5,00 \cdot 10^{-5}$, $\text{pOH} = 4,3$; $\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7$.

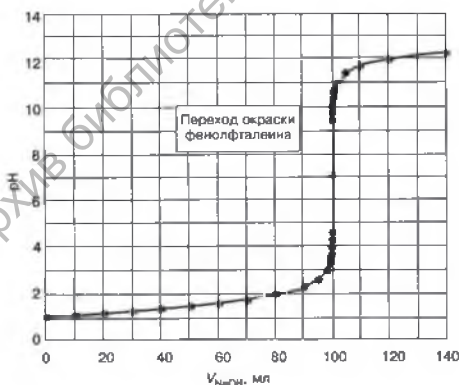


Рисунок 3 – Кривая титрования сильной кислоты ($0,1\text{М HCl}$) щелочью ($0,1\text{М NaOH}$)

Аналогично рассчитаем pH при степени оттитровки 101%, 110%, 200%.

$\alpha = 101\% \rightarrow \text{pH} = 10,7$; $\alpha = 110\% \rightarrow \text{pH} = 11,68$; $\alpha = 200\% \rightarrow \text{pH} = 12,52$.

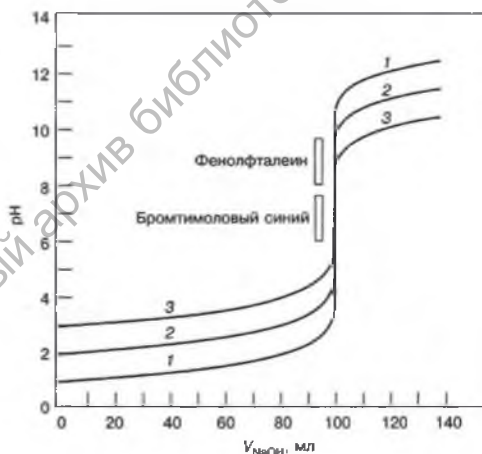
По этим и рассчитанным аналогичным путем точкам построим кривую титрования (рисунок 3).

Индикатор выбирают по величине рН (рТ) в области скачка титрования. **Скачок титрования** определяют по изменению рН при добавлении 99,9%, 100% и 100,1% титранта.

Как видно из приведенных выше расчетов, скачок титрования для данной кривой титрования составляет $\Delta \text{pH} = 9,7 - 4,3 = 5,4$.

При кислотно-основном титровании чаще всего используют следующие индикаторы: метиловый оранжевый (рТ = 4,1), метиловый красный (рТ = 5,3) и фенолфталеин (рТ = 8,9).

Для титрования можно использовать только те индикаторы, у которых рТ находится в пределах скачка титрования, поэтому все эти индикаторы при данной концентрации реагентов, равных 0,1М, могут быть использованы для анализа. Однако при уменьшении концентрации растворов кислоты и щелочи величина скачка титрования уменьшается. Например, при концентрациях, равных 0,01М, величина скачка составляет только $\Delta \text{pH} 8,7 - 5,3 = 3,4$. Этот скачок начинается только при рН = 5,3, поэтому использовать метиловый оранжевый уже нельзя. Изменение цвета у фенолфталеина приходится на самый конец скачка. Таким образом, в этом случае при уменьшенной концентрации лучше использовать метиловый красный. На рисунке 4 приведена зависимость величины скачка титрования сильной кислоты щелочью при изменении концентрации реагентов.



1 – 0,1 М растворы, 2 – 0,01 М растворы, 3 – 0,001 М растворы

Рисунок 4 – Зависимость величины скачка титрования от концентрации реагентов

При титровании щелочи сильной кислотой расчеты pH будут производиться по той же схеме, только pH раствора будет уменьшаться.

Кривая титрования щелочи кислотой приведена на рисунке 5.

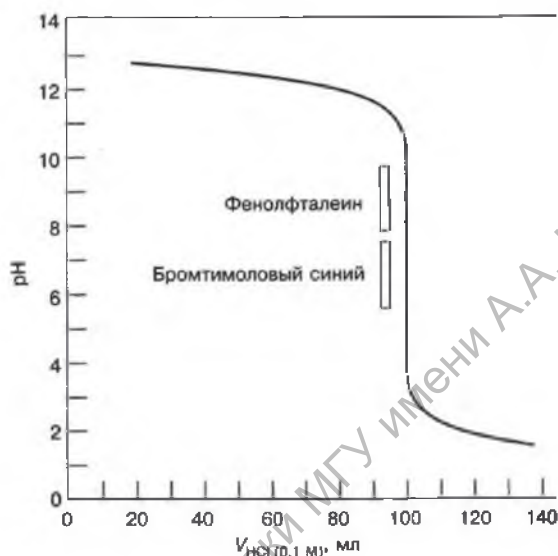


Рисунок 5 – Кривая титрования 0,1М щелочи 0,1 М сильной кислотой

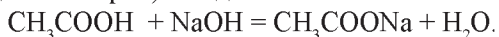
Лекция № 10 КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Для выбора индикатора при титровании **слабых кислот** щелочами следует учитывать некоторые особенности построения таких кривых титрования. Рассмотрим построение кривой титрования слабой уксусной кислоты щелочью NaOH. Оттитруем 100 мл 0,1М CH_3COOH 0,1М раствором NaOH. В данном случае нормальность и молярность растворов одинакова, а объем щелочи в точке эквивалентности, в соответствии с законом эквивалентов, будет равен 100 мл.

Как и в случае сильной кислоты, определим pH раствора до титрования и рассчитаем pH в смесях со степенью оттитровки $\alpha = 0\%$; 90%; 99%; 99,9%; 100%; 100,1%; 101%; 110% и 150%, а затем построим график зависимости pH от степени оттитровки.

1. До титрования в растворе присутствует только уксусная кислота: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. Константа диссоциации этой кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Для 0,1М раствора уксусной кислоты получаем $\text{pH} = 2,88$.

2. $\alpha = 90\%$. При добавлении к 100 мл 0,1М CH_3COOH 90 мл 0,1М NaOH произойдет реакция взаимодействия кислоты со щелочью с образованием соли (ацетата натрия) и воды:



В этой точке, кроме соли, остается не оттитрованная кислота, т.е. получится буферный раствор, pH которого вычисляем по формуле

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg C \text{ соли} / C \text{ кислоты}.$$

Концентрация полученной соли равна $90 \cdot 0,1 / 190$ моль/л, концентрация оставшейся кислоты равна $(100 \cdot 0,1 - 90 \cdot 0,1) / 190$ моль/л, а pH этой смеси равен

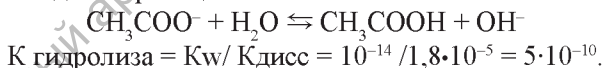
$$\text{pH} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} + \lg 90 \cdot 0,1 / (100 \cdot 0,1 - 90 \cdot 0,1) = 5,7. \quad \alpha = 90\% \rightarrow \text{pH} = 5,7.$$

Обратите внимание на то, что имеющийся в растворе ацетатный ион, который получается при диссоциации соли, гидролизу не подвергается, т.к. в растворе присутствует избыток уксусной кислоты, и гидролиз, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подавляется.

3-5. До достижения точки эквивалентности во всех случаях смесь будет представлять собой буферный раствор, и расчет проводим аналогично.

$$\alpha = 99\% \rightarrow \text{pH} = 6,7. \quad \alpha = 99,9\% \rightarrow \text{pH} = 7,7.$$

5. В точке эквивалентности ($\alpha = 100\%$) произойдет полная нейтрализация раствора. В растворе будет находиться только соль – ацетат натрия. При этом объем раствора увеличился вдвое, поэтому концентрация соли будет равна 0,05 М. Эта соль слабой уксусной кислотой и сильного основания будет подвергаться гидролизу. Рассчитаем pH гидролиза этой соли, который идет по реакции



Из этого уравнения находим вначале концентрацию ионов гидроксидов, pOH , а затем pH . $\alpha = 100\% \rightarrow \text{pOH} = 5,3, \text{pH} = 8,7$.

Обратите внимание, что точка эквивалентности в данном случае не совпадает с точкой нейтральности. Среда раствора в точке эквивалентности щелочная.

6-8. После добавления избытка щелочи гидролиз соли подавляется, и кислотность среды определяется только присутствием щелочи. NaOH – сильный электролит, который полностью диссоциирует, и концентрация гидроксильных ионов равна его молярной концентрации. Определим концентрацию щелочи при степени оттитровки, равной 100,1%. Она равна

$$\alpha = 100,1\% \quad C_{\text{NaOH}} = C_{\text{OH}^-} = (100,1 - 0,1) / 200,1 = 5 \cdot 10^{-5},$$

$$p\text{OH} = 4,3, \quad p\text{H} = 9,7.$$

Так же рассчитаем pH при степени оттитровки 110% и 150%.

$$\alpha = 110\% \rightarrow p\text{OH} = 2,3, \quad p\text{H} = 11,7; \quad \alpha = 150\% \rightarrow p\text{OH} = 1,7,$$

$$p\text{H} = 12,3.$$

По полученным расчетным данным построим кривую титрования слабой кислоты щелочью (рисунок 6).

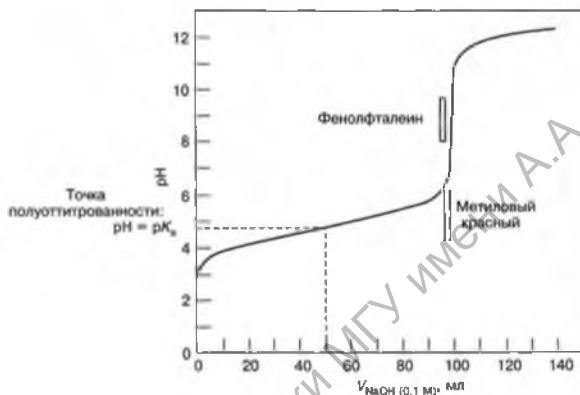
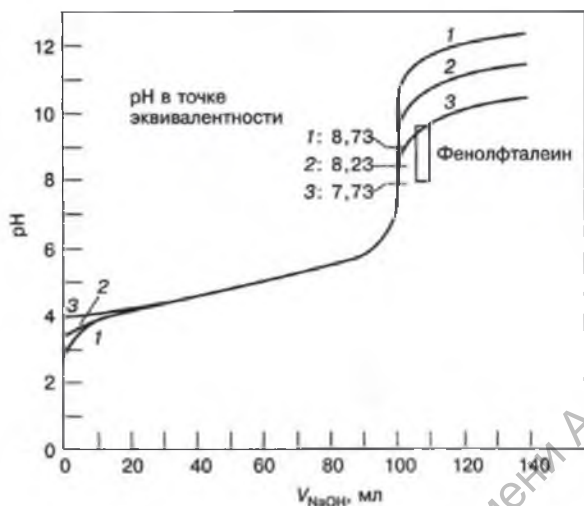


Рисунок 6 – Кривая титрования 0,1М CH_3COOH 0,1М раствором NaOH

Вид этой кривой титрования отличается от вида кривой титрования сильной кислоты щелочью. Эта кривая не симметрична относительно точки эквивалентности, и кривая титрования до точки эквивалентности идет значительно выше и более полого, чем для сильной кислоты. У этой кривой значительно меньший скачок титрования, он составляет всего 2 единицы ($\Delta = 9,7 - 7,7 = 2$), в то время как при титровании сильной кислоты скачок составляет почти пять единиц. Кроме того, чем меньше концентрация реагирующих растворов, тем меньше скачок титрования. Поэтому для титрования слабых кислот в качестве индикатора обычно используют фенолфталеин. Метилевый оранжевый и метилевый красный не подходят для такого титрования. На рисунке 7 приведена зависимость величины скачка титрования от концентрации реагентов. Кроме того, величина скачка титрования сильно зависит от силы кислоты, от ее константы диссоциации. На рисунке 8 приведены кривые титрования различных слабых кислот при одинаковой концентрации используемых растворов.



Концентрации растворов: 1 – 0,1 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,001 М

Рисунок 7 – Зависимость величины скачка титрования от концентрации реагентов

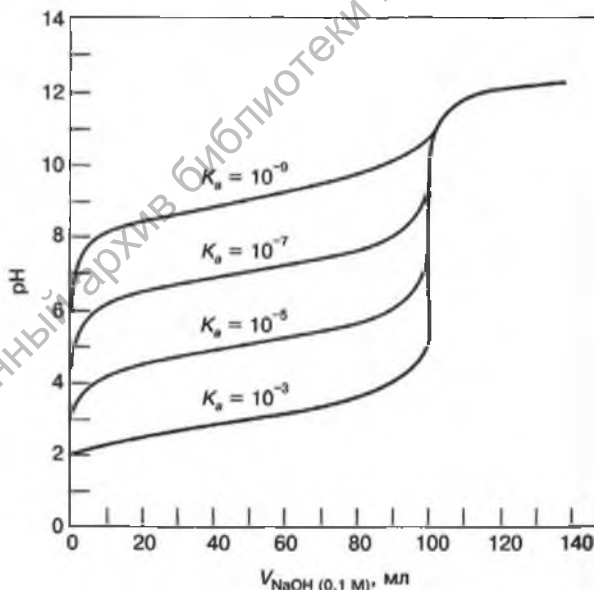
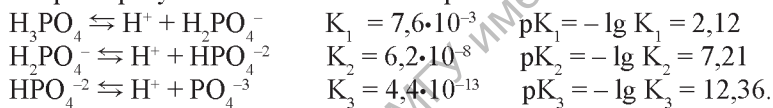


Рисунок 8 – Кривые титрования растворов 0,1 М слабых кислот с разными значениями констант диссоциации 0,1 М щелочью

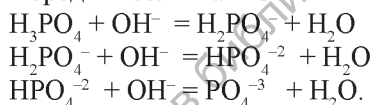
При уменьшении константы диссоциации величина скачка титрования быстро уменьшается, и при достижении величины константы 10^{-9} скачок практически исчезает совсем. Таким образом, содержание кислоты, у которой константа диссоциации меньше, чем 10^{-9} , методом кислотно-основного титрования определить нельзя.

Лекция № 11 ТИТРОВАНИЕ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

При титровании многоосновных кислот на кривой титрования имеются несколько скачков титрования. Например, на кривой титрования фосфорной кислоты H_3PO_4 должно быть три скачка титрования, т.к. фосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой равновесия:



В процессе титрования существуют три точки эквивалентности – в первой точке эквивалентности находится кислая соль NaH_2PO_4 , во второй – другая кислая соль Na_2HPO_4 и, наконец, в третьей точке эквивалентности – средняя соль Na_3PO_4 .



Таким образом, необходимо оттитровать 3 иона водорода. Однако константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень маленькая ($K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$), что меньше, чем 10^{-9} , следовательно, на кривой титрования будут только два скачка титрования. Это значит, что при титровании эта кислота ведет себя как двухосновная, оттитровываются только два иона водорода.

Оттитруем 100 мл 0,1М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH.

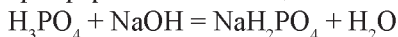
1. До начала титрования мы имеем в растворе как бы три кислоты с различными константами диссоциации. Так как константа равновесия по 1-й ступени K_1 значительно больше, чем K_2 и K_3 , то расчет pH ведем по K_1 , аналогично расчету для уксусной кислоты.

$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1 \cdot C_0}$ кислоты, где C_0 – исходная концентрация кислоты.

$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1 \cdot C_0} = \sqrt{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,76 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH = 1,56.

2. До первой точки эквивалентности.

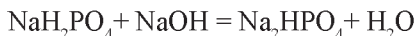
При титровании фосфорной кислоты щелочью



в растворе будет находиться буферный раствор из не оттитрованной фосфорной кислоты и ее кислой соли NaH_2PO_4 , и расчет ведется по обычной формуле для буферного раствора.

3. В первой точке эквивалентности в растворе находится кислая соль NaH_2PO_4 . Можно показать, что расчет pH в этой точке проводится по формуле $\text{C}_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$, т.е. $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$, $\text{pH} = 4,67$.

4. До второй точки эквивалентности



в растворе находится буферная смесь из двух кислых солей NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . При этом первая соль, в которой больше атомов водорода, играет роль кислоты, расчет ведется по обычной формуле для буферного раствора.

5. Во второй точке эквивалентности находится только кислая соль Na_2HPO_4 , и расчет pH раствора проводится по формуле

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = 1/2(7,21 + 12,36), \text{pH} = 9,79.$$

6. До третьей точки эквивалентности



в растворе находится буферная смесь из не дотитрованной кислой соли Na_2HPO_4 и образовавшейся средней соли Na_3PO_4 . В этом случае Na_2HPO_4 при расчете pH играет роль кислоты.

7. В третьей точке эквивалентности в растворе будет находиться соль Na_3PO_4 , и поэтому расчет pH надо вести по pH гидролиза. Для расчета используется константа диссоциации кислоты по третьей ступени K_3 . Получаем величину **pH = 12,38**.

На рисунке 9 представлена кривая титрования фосфорной кислоты щелочью.

При определении содержания фосфорной кислоты в растворе следует иметь в виду, что pH в 1-й точке эквивалентности равен 4,67, и в качестве индикатора можно использовать метиловый оранжевый. При этом будет оттитровываться только один ион водорода и, следовательно, эквивалент фосфорной кислоты будет равен молярной массе. Во второй точке эквивалентности оттитровываются два иона водорода фосфорной кислоты, показатель кислотности pH равен 9,79, поэтому в качестве индикатора можно использовать фенолфталеин (его $\text{pT} = 8-10$). В этом случае эквивалент фосфорной кислоты будет равен молярной массе, деленной на 2. Таким образом, для титрования фосфорной кислоты можно использовать оба ин-

дикатора, но при этом необходимо учитывать величину эквивалента, т.е. необходимо учитывать число оттитрованных ионов водорода.

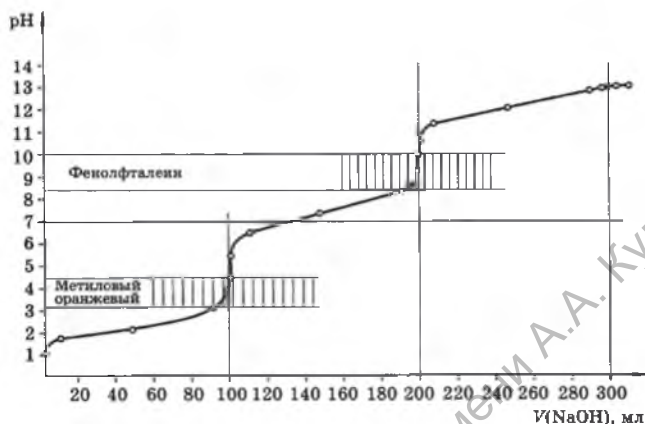
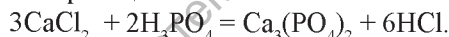


Рисунок 9 – Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH

Для того чтобы определить содержание фосфорной кислоты, можно также воспользоваться реакцией



В результате взаимодействия с хлоридом кальция фосфорная кислота осаждается в виде мало растворимого фосфата кальция, при этом выделяется эквивалентное содержанию H_3PO_4 количество HCl, которая оттитровывается щелочью известной концентрации.

Аналогично проводят расчеты кривой титрования других многоосновных кислот, например, угольной. Константы диссоциации H_2CO_3 , соответственно, равны

$$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}, \text{p}K_1 = 6,35 \text{ и } K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}, \text{p}K_2 = 10,32.$$

При титровании слабой двухосновной угольной кислоты должны быть два скачка титрования. Однако константа диссоциации по второй ступени меньше, чем 10^{-9} , поэтому на кривой титрования будет только один скачок титрования, и угольная кислота титруется как одноосновная. Обе точки эквивалентности находятся в щелочной зоне. В первой точке эквивалентности получается кислая соль NaHCO_3 , в этой точке $\text{pH} = 8,34$. Во второй точке эквивалентности образуется средняя соль Na_2CO_3 , расчет ведем по реакции гидролиза и получаем pH около 12. Таким образом, в качестве индикатора в этом случае следует использовать фенолфталеин.

Опыт показывает, что при наличии нескольких скачков титрования раздельное титрование может быть произведено только в том случае, если отношение констант диссоциации не меньше, чем 10^4 . Для угольной кислоты это соотношение равно

$$K_1/K_2 = 4,5 \cdot 10^{-7} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 0,94 \cdot 10^4.$$

Таким образом, отношение констант диссоциации K_1/K_2 немного меньше, чем 10^4 , поэтому определение содержания угольной кислоты титрованием с фенолфталеином считается не очень точным. Как и в случае с фосфорной кислотой, точно определить угольную кислоту можно косвенным путем.

На практике часто приходится определять смеси кислот. Рассмотрим кривую титрования смеси сильной кислоты HCl и слабой кислоты CH_3COOH . Отметим, что в присутствии сильной кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье, диссоциация слабой кислоты подавлена, и вначале титруется только сильная кислота. Только после того, как будет оттитрована HCl , будет титроваться слабая кислота. Следовательно, для построения кривой титрования pH сначала рассчитывается по сильной кислоте, а потом для слабой кислоты – по константе диссоциации. На рисунке 10 приведена кривая титрования смеси HCl и CH_3COOH раствором NaOH .

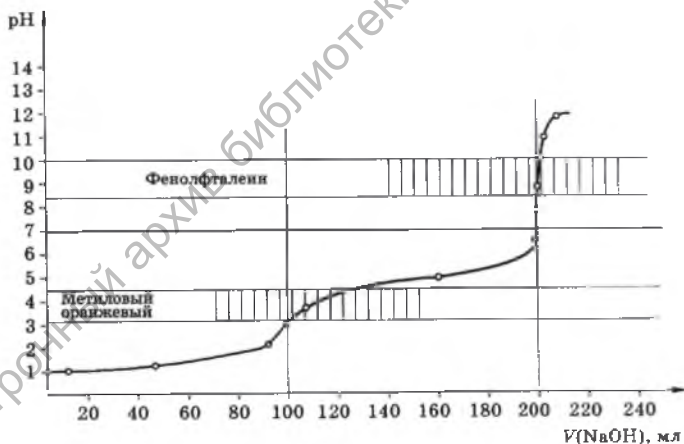
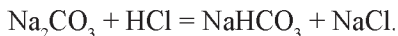


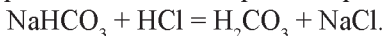
Рисунок 10 – Кривая титрования 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH раствором 0,1 М NaOH

Из рисунка 10 видно, что при полной оттитровке HCl pH в точке эквивалентности не равно 7, как должно быть в том случае, если бы в растворе присутствовала только сильная кислота HCl , а среда более кислая за счет присутствия уксусной кислоты.

Как уже отмечалось, кислотно-основное титрование может быть использовано для определения гидролизующихся солей. Рассмотрим процесс титрования соды:



При дальнейшем титровании кислотой проходит реакция



Таким образом, расчет pH при титровании происходит следующим образом: до титрования – pH гидролиза соды, до первой точки эквивалентности – pH буферной смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), в первой точке эквивалентности – pH кислой соли. До второй точки эквивалентности – pH буферной смеси ($\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$), во второй точке эквивалентности – pH слабой кислоты и после второй точки эквивалентности – по избытку щелочи.

На рисунке 11 приведена кривая титрования соды. Из рисунка видно, что при использовании в качестве индикатора фенолфталеина, оттитровывается только половина соды. При применении метилового оранжевого оттитровывается вся сода.

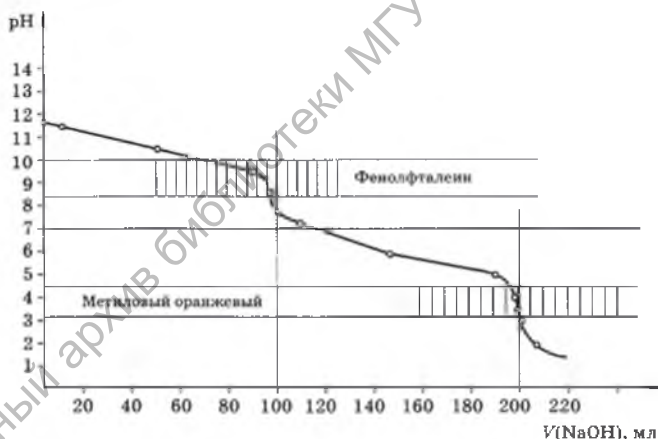


Рисунок 11 – Кривая титрования 0,1 М раствора Na_2CO_3 0,1 М раствором HCl

Практически очень важной задачей является титрование соляной кислотой щелочи в присутствии соды. Дело в том, что на воздухе щелочь может поглощать углекислый газ из воздуха, и часто возникает необходимость определить содержание образовавшейся соды. В этом случае, так же как и при титровании соды, имеются два скачка титрования. В присутствии щелочи гидролиз соды подавлен, и поэтому в первую очередь

титруется щелочь. После оттитровки щелочи начинается гидролиз соды, и она вступает в реакцию с кислотой. До титрования среда раствора щелочная, поэтому используется в качестве индикатора фенолфталеин, цвет раствора розовый. В первой точке эквивалентности образуется кислая соль с $pH = 1/2(pK_1 + pK_2) = 8,34$.

После достижения этого pH фенолфталеин обесцвечивается, т.е. до оттитровки щелочи и половины соды раствор продолжает оставаться розовым. Следовательно, при титровании в присутствии фенолфталеина оттитровывается вся щелочь и половина соды.

Если к этой смеси, содержащей уже только гидрокарбонат, добавить еще один индикатор – метиловый оранжевый ($pT=3-4$), то в щелочной среде он окрасится в желтый цвет. При дальнейшем титровании оставшийся гидрокарбонат превращается в угольную кислоту, pH которой в этой точке эквивалентности равен примерно 4. Метиловый оранжевый при этом приобретает красный цвет. Таким образом, с помощью метилового оранжевого оттитровывается половина имевшейся соды.

Расчет содержания соды и щелочи при титровании по двум индикаторам проводим следующим образом. Удваиваем разность объемов кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым, и тем самым определяем объем кислоты, пошедшей на титрование соды. По разности общего объема кислоты, пошедшей на титрование смеси соды со щелочью, и объема кислоты, пошедшей на титрование соды, можно определить объем кислоты, пошедший на титрование щелочи, и определить содержание щелочи. Следовательно, использование двух индикаторов позволяет определить содержание соды в растворе щелочи.

Можно также определить содержание соды в щелочи косвенным методом. К раствору смеси соды и щелочи добавляют хлорид бария. При этом осаждается карбонат бария, а оставшуюся щелочь можно оттитровать кислотой.

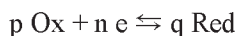
Лекция № 12

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы титрования, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции, более многочисленны и разнообразны по сравнению с методами, основанными на реакциях другого типа. Эти методы позволяют определять как содержание элементов, меняющих степень окисления, так и элементов, у которых степени окисления постоянны. Окислительно-вос-

становительное титрование является также одним из немногих методов, которые можно использовать для определения содержания органических соединений.

Если в методе кислотно-основного титрования основной характеристикой раствора является его pH, то окислительно-восстановительные реакции **количественно** характеризуются окислительно-восстановительным потенциалом. Напомним, что окислительно-восстановительный потенциал (ox-red потенциал) является разновидностью электродного потенциала. Его величина зависит от концентрации анализируемого иона, температуры, химической природы растворенного вещества и растворителя, кислотности среды. Эта зависимость описывается уравнением Нернста. Например, для реакции



уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^p}{a_{red}^q}$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал в условиях опыта; E^o – стандартный потенциал при активностях, равных 1 (концентрациях, равных 1 моль/л), R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К), T – температура (К), F – постоянная Фарадея (96500 Кл/экв), n – число электронов, участвующих в реакции, a – активности окисленной и восстановленной форм, p и q – стехиометрические коэффициенты веществ-участников реакции. Активности в этой формуле можно в первом приближении заменить концентрациями ионов, которые рассчитываются из молярной концентрации растворов. Обычно расчеты выполняются при комнатной температуре (298 К), в этом случае уравнение (1) приобретает вид:

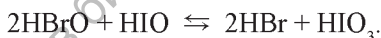
$$E = E^o + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{c_{ox}^p}{c_{red}^q}$$

Окислительно-восстановительный потенциал для окислительно-восстановительной пары (ΔE^o) позволяет определить силу окислителя или восстановителя, а используя формулу $\Delta G^o = -n F \Delta E^o = -RT \lg K$, определить направление реакции и глубину протекания реакции. Здесь ΔG^o –

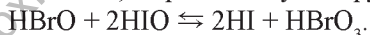
изобарно-изотермический потенциал реакции, K – константа равновесия процесса, ΔE° – разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя. Знание этих характеристик иногда позволяет выбрать наиболее вероятные продукты реакции и определить последовательность окисления смеси восстановителей. Окислительно-восстановительный потенциал – это количественная характеристика окислительной способности данного вещества. Чем более положительным является *ox-red* потенциал, тем более сильным является окислитель и, наоборот, более отрицательный потенциал характеризует более сильный восстановитель.

Например, стандартный *ox-red* потенциал E° для KMnO_4 при титровании в кислой среде равен +1,51 В, а потенциал для другого окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составляет +1,33 В. Следовательно, KMnO_4 является в данных условиях более сильным окислителем, чем дихромат калия. Цинк, имеющий потенциал $E^\circ \text{Zn/Zn}^{+2}$, равный –0,74 В, является более сильным восстановителем, чем S^{-2} , у которого *ox-red* потенциал $E^\circ \text{S/S}^{-2}$ составляет –0,48 В.

Без знания величин *ox-red* потенциалов трудно определить роль того или иного вещества, участвующего в реакции. Конечно, если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют такие сильные окислители, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , то трудностей с определением окислителя и с выбором направления реакции обычно не возникает. Однако так бывает не всегда. Так, при выборе направления и продуктов реакции взаимодействия HBrO и HI сложно выбрать продукты, не зная потенциалов. Если предположить, что окислителем является HBrO , то реакция пойдет по схеме:

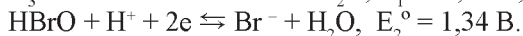


Если окислителем считать HIO , то реакция будет другой:



Однако, сравнивая *ox-red* потенциалы для полуреакций, можно выбрать, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем. Необходимо только учесть, что в каждой из приведенных реакций разными являются и окислитель, и восстановитель. Поэтому необходимо рассматривать одновременно 2 полуреакции.

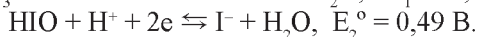
Запишем полуреакции для первой реакции:



Для суммарного процесса получаем величину ΔE° , т.е. ЭДС гальванического элемента, равной $2E_2^\circ - E_1^\circ = 1,54 \text{ В}$. Изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG° , которое определяет направление реакции и которое равно $-nF \cdot \Delta E^\circ$, в этом случае будет меньше нуля и пропорци-

онально 1,54 В. Таким образом, первая реакция может идти самопроизвольно.

Запишем полуреакции для второй реакции:



В этом случае $\Delta E^\circ = 2E_2^\circ - E_1^\circ = -0,16 \text{ В}$, реакция не выгодна ($\Delta G^\circ > 0$).

Мы видим, что HBrO – более сильный окислитель, чем HIO. В итоге реакция между HBrO и HIO должна идти с образованием HBr.

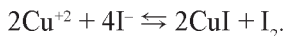
Используя ox-red потенциалы, можно объяснить причину, по которой при титровании перманганатом калия двухвалентного железа не рекомендуется использовать солянокислые растворы. Железо (+2) можно оттитровать до трехвалентного ($E^\circ \text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = 0,77 \text{ В}$) как перманганатом калия ($E^\circ = +1,51 \text{ В}$), так и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($E^\circ = +1,33 \text{ В}$). Однако в солянокислом растворе возможна еще одна реакция – окисления ионов хлора, т.к. $E^\circ 2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2 = +1,36 \text{ В}$. Сравнивая стандартные потенциалы E° , можно видеть, что окислительный потенциал хлора меньше, чем у перманганата калия, и некоторая часть ионов Cl^- будет окисляться вместе с ионами железа. Следовательно, на титрование пойдет объем перманганата калия, несколько больший эквивалентного. В то же время потенциал для дихромата калия меньше, чем потенциал E° для $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$. Поэтому при анализе солянокислых растворов, содержащих Fe^{+2} , титруют не перманганатом калия, а раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или при титровании перманганатом калия вместо солянокислых используют сернокислые растворы.

Часто возникает необходимость анализировать растворы, в которых присутствуют несколько восстановителей. Зная величину потенциалов, можно подобрать условия поочередного определения восстановителей. Например, при одинаковой концентрации ионов Cl^- , Fe^{+2} и SO_3^{-2} в растворе в первую очередь будет окисляться ион SO_3^{-2} ($E^\circ \text{SO}_3^{-2}/\text{SO}_4^{-2} = 0,17 \text{ В}$), затем Fe^{+2} ($E^\circ \text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = +0,77 \text{ В}$), и только потом – ион хлора ($E^\circ 2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2 = +1,36 \text{ В}$).

В приведенных расчетах были использованы стандартные электродные потенциалы. Однако величина потенциала, как известно, сильно зависит от протекания в системе дополнительных реакций, например, процессов комплексообразования или образования труднорастворимых солей. В этих процессах исследуемые ионы переходят в прочные комплексы или в мало растворимые осадки, что приводит к резкому изменению концентрации свободных ионов в растворе, а это влияет на величину потенциала и, как следствие, на направление процесса.

Зависимость величины потенциала от перехода вещества в осадок можно рассмотреть на примере йодометрического определения двухва-

лентной меди. Взаимодействие сульфата меди (+2) с иодидом калия происходит по реакции:



Если не учитывать образование труднорастворимого осадка CuI, то можно сделать неправильный вывод о направлении реакции. Величины стандартных ок-ред потенциалов равны: $E^\circ \text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1} = 0,153 \text{ В}$, $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0,536 \text{ В}$, т.е. величина потенциала пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ больше, поэтому в стандартных условиях медь (+2) не должна окислять ион йода. Однако концентрация иона Cu^{+1} в растворе очень мала и определяется произведением растворимости CuI. Примем для простоты, что концентрации ионов Cu^{+2} и I^- равны 1 моль/л, а концентрацию Cu^{+1} рассчитаем из произведения растворимости:

$$\text{ПР CuI} = 10^{-12} = \text{C}(\text{Cu}^{+1}) \cdot \text{C}(\text{I}^-) = x(x + 1),$$

где x – концентрация ионов Cu^{+1} .

Поскольку $x \ll 1$, находим $\text{C}(\text{Cu}^{+1}) = 10^{-12}$ моль/л. Тогда по уравнению Нернста получаем величину потенциала:

$$E \text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1} = 0,153 + 0,0592 \lg 1/10^{-12} = 0,86 \text{ В}.$$

Таким образом, в данных условиях, когда ионы одновалентной меди уходят в осадок, потенциал меди (+2) становится более положительным, и ион Cu^{+2} может окислить ион йода.

Процессы комплексообразования также сильно влияют на величину окислительно-восстановительных потенциалов. Именно этот процесс позволяет объяснить окисление золота кислородом воздуха в присутствии раствора KCN. Величины стандартных потенциалов для полуреакций



указывают на то, что золото (+1), является более сильным окислителем, чем кислород. Однако в присутствии цианида калия идет процесс комплексообразования

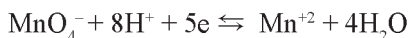


и за счет уменьшения концентрации свободных ионов Au^{+1} происходит изменение направления процесса.

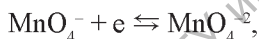
Рассчитаем концентрацию ионов Au^{+1} , которые образуются при диссоциации комплексного иона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Константа нестойкости, т.е. константа равновесия реакции $\text{Au}(\text{CN})_2^- = \text{Au}^{+1} + 2\text{CN}^-$, равна 10^{-38} . Предположим, что концентрация комплексной соли, а также KCN равна 1 моль/л. Если обозначить концентрацию ионов Au^{+1} за x , то концентрация ионов CN^- будет равна $(2x + 1)$. Поскольку $x \ll 1$, получаем $x = \text{C}(\text{Au}^{+1}) = 10^{-38}$. Величина потенциала для золота при этой концентрации будет равна

$E = 1,68 + 0,0592 \lg 10^{-38}$, т.е. $-0,57$ В. Ясно, что кислород в этих условиях будет окислять золото. Таким образом, понижение концентрации ионов в растворе за счет реакций осаждения или комплексообразования может даже изменить направление реакции.

На величину $ox-red$ потенциала, а следовательно, и на направление реакции и ее продукты, сильно влияет рН раствора, если ионы H^+ или OH^- участвуют в окислительно-восстановительном процессе. Известно, что процессы окисления перманганатом калия в кислой, щелочной и нейтральной средах протекают по разным схемам. Можно показать, что для реакции



зависимость окислительно-восстановительного потенциала выражается формулой $E = 1,51 - 0,095 \text{ рН}$ при условии, что концентрации других ионов равны 1 моль/л. Вследствие этого с увеличением рН окислительная способность $KMnO_4$ падает. В сильно щелочной среде происходит реакция:



для которой потенциал E° равен 0,564 В. В итоге в сильно щелочной среде окислительная способность $KMnO_4$ оказывается ниже, чем в кислой среде.

Возможность влияния кислотности среды, процессов осаждения и комплексообразования на изменение направления реакции особенно велика при близких значениях величин $ox-red$ потенциалов окислителя и восстановителя.

В отличие от реакций нейтрализации, которые идут с большой скоростью, многие реакции окисления-восстановления идут медленно и требуют подбора особых условий для того, чтобы их можно было использовать для анализа. Обычно для этого увеличивают температуру, подбирают катализатор или меняют кислотность среды.

Лекция № 13

КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Как уже отмечалось, в процессе окислительно-восстановительного титрования изменяется окислительно-восстановительный потенциал, т.к. меняется соотношение концентраций окислителя и восстановителя.

Для определения точки эквивалентности используют индикаторы, у которых окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску,

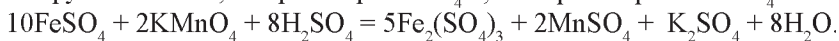
причем переход окраски происходит в определенном интервале величин окислительно-восстановительного потенциала. При работе используют индикатор с интервалом перехода окраски вблизи данной точки эквивалентности. Часто в окислительно-восстановительном титровании используют такие индикаторы, как дифениламин, ферроин, фенилантраниловую кислоту.

Кроме того, в этом виде титрования применяются и безиндикаторные методы, когда указанием на достижение точки эквивалентности является изменение окраски раствора за счет появления избытка окрашенного титранта (перманганатометрия, иодометрия).

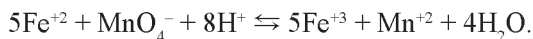
Для правильного выбора индикатора необходимо построить кривую титрования. Кривая окислительно-восстановительного титрования представляет собой зависимость окислительно-восстановительного потенциала от степени оттитровки, т.е. от количества прилитого титранта. Следует отметить, что все окислительно-восстановительные реакции обратимы, хотя и имеют большую константу равновесия. Поэтому при титровании устанавливается равновесие, при котором окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя равны между собой, поэтому для построения кривой титрования можно использовать либо потенциал восстановителя, либо окислителя. Однако в процессе титрования титрант расходуется практически полностью, и расчет его оставшейся равновесной концентрации необходимо проводить через константу равновесия. В тоже время концентрацию титруемого вещества можно рассчитывать по разности его исходного количества и количества, вступившего в реакцию с титрантом. При расчетах не следует забывать о стехиометрии реакции.

Удобнее рассчитывать изменение потенциала до точки эквивалентности по потенциалу восстановителя, а после точки эквивалентности – по потенциалу окислителя. Кроме того, при построении кривой окислительно-восстановительного титрования не рассчитывают потенциал до начала титрования, так как в растворе восстановителя всегда присутствует очень небольшое, но не известное количество окислителя.

Рассмотрим построение кривой титрования на примере реакции взаимодействия сульфата железа (+2) с перманганатом калия в кислой среде. Оттитруем 100 мл 0,1 М раствора FeSO_4 0,02 М раствором KMnO_4 .



Из ионного уравнения этой окислительно-восстановительной реакции



видно, что одна молекула окислителя KMnO_4 реагирует с пятью молекулами восстановителя (FeSO_4). Нормальность раствора соли Fe^{+2} равна его молярности, для раствора перманганата нормальность больше молярности в 5 раз. Ионы железа (+3) образуются при добавлении KMnO_4 . Обратите внимание, что при взаимодействии одной молекулы перманганата калия с сульфатом железа (+2) получается 5 ионов железа (+3). Концентрация железа (+2) убывает, его остается столько, сколько было, за вычетом того, которое окислилось.

Стандартный потенциал $E^\circ \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ равен 0,77 В. Для полуреакции $\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + e$ расчет потенциала в процессе титрования проводится по формуле

$$E \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0,77 + 0,059/1 \cdot \lg C \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$$

При 90%-ной оттитровке, когда к 100 мл 0,1 М раствора FeSO_4 прибавляют 90 мл 0,02 М раствора KMnO_4 , в соответствии с уравнением реакции получается в 5 раз больше Fe^{+3} . Остается FeSO_4 столько, сколько его было, минус то, что израсходовалось на реакцию с окислителем, т.е. $C \text{Fe}^{+2} = (100 \cdot 0,1 - 5 \cdot 90 \cdot 0,02)/190 = 0,00526$ моль/л.

$$E \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0,77 + 0,059 \lg [5 \cdot 90 \cdot 0,02 / (100 \cdot 0,1 - 5 \cdot 90 \cdot 0,02)] = 0,83 \text{ В.}$$

Аналогично, по потенциалу восстановителя, проводится расчет потенциала до точки эквивалентности при оттитровке 99% и 99,9%.

Можно показать, исходя из равенства потенциалов в равновесии, что для расчета потенциала в точке эквивалентности следует использовать формулу

$$E = (a E^\circ_{\text{ox}} + b E^\circ_{\text{red}}) / (a + b).$$

Здесь a и b – число электронов, участвующих в полуреакциях, т.е. для нашей реакции $a = 5$, $b = 1$.

Тогда потенциал в точке эквивалентности будет равен $E_{\text{т.э.}} = (5 \cdot 1,51 + 0,77) / (1+5) = 1,39 \text{ В.}$

После достижения точки эквивалентности окислительно-восстановительный потенциал в системе рассчитывают по потенциалу окислителя KMnO_4 . Стандартный потенциал $E^\circ \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$ для полуреакции



равен 1,51 В. Уравнение Нернста для этой полуреакции записывается как

$$E = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg C \text{MnO}_4^- \cdot C^8 \text{H}^+ / C \text{Mn}^{+2}.$$

Концентрация ионов водорода может быть для упрощения расчетов принята равной 1 моль/л. После точки эквивалентности в растворе отсутствует восстановитель, поэтому, если не учитывать разбавление раствора, концентрация ионов марганца (+2) остается практически постоянной, изменение потенциала происходит только за счет прибавления KMnO_4 .

При построении кривой титрования удобно рассчитывать величину потенциала, используя вместо количества прилитого титранта величину степени оттитровки $\alpha = V_i / V_{TЭ}$ (%), где V_i – объем прилитого титранта, $V_{TЭ}$ – объем титранта в точке эквивалентности.

Для расчетов используют следующие формулы.

До точки эквивалентности:

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}(B) = 0,77 + 0,059 \lg C_{Fe^{+3}} / C_{Fe^{+2}} = 0,77 + 0,059 \lg \alpha / (100 - \alpha).$$

После точки эквивалентности:

$$\begin{aligned} E_{MnO_4^-/Mn^{+2}} &= 1,51 + (0,059/5) \lg C_{MnO_4^-} / C_{Mn^{+2}} = \\ &= 1,51 + (0,059/5) \lg (\alpha - 100)/100. \end{aligned}$$

По расчетным данным построим кривую титрования (рисунок 12).

Величина скачка титрования зависит от химической природы, как окислителя, так и восстановителя. Чем больше величина окислительно-восстановительного потенциала окислителя, тем больше, при одном и том же восстановителе, скачок титрования.

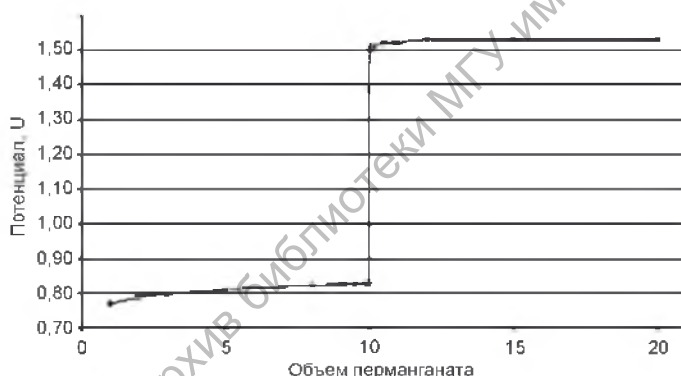


Рисунок 12 – Кривая титрования 0,1 М раствора $FeSO_4$ 0,02 М раствором $KMnO_4$

На рисунке 13 показаны кривые титрования соли Fe^{+2} растворами $KMnO_4$ ($E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} = 1,51B$) и $Ce(SO_4)_2$ ($E^\circ_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = 1,44 B$).

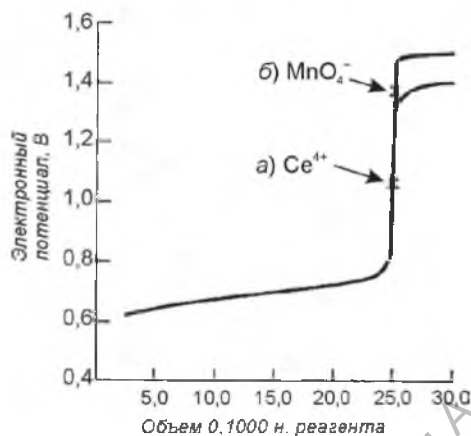


Рисунок 13 – Кривые титрования раствора соли Fe(+2) растворами KMnO_4 и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

При построении кривой титрования смеси восстановителей на кривой будет несколько скачков титрования (рисунок 14).

Вид кривых окислительно-восстановительного титрования несколько отличается от кривых кислотно-основного титрования. У нее нет начальной точки, и она не симметрична. Величина скачка титрования зависит от pH растворов, стехиометрических коэффициентов, концентрации растворов, температуры и т.д.

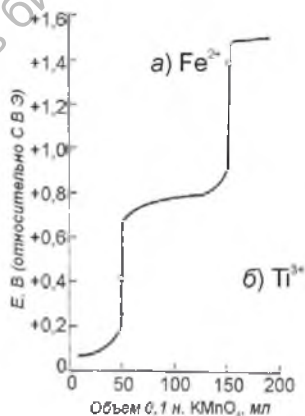


Рисунок 14 – Кривые титрования смеси солей титана (+3) и железа (+2) раствором KMnO_4

Как уже отмечалось, иногда в окислительно-восстановительном титровании вместо индикаторов используются окрашенные титранты. В этом случае точка эквивалентности определяется по избытку этого окрашенного титранта. Такими реагентами являются перманганат калия, растворы йода и брома. Кроме того, используют окислительно-восстановительные индикаторы, которые меняют свою окраску при изменении потенциала системы. Как и в кислотно-основном титровании, интервал перехода цвета индикатора должен находиться на скачке титрования. Интервал перехода окраски для окислительно-восстановительных индикаторов зависит от его стандартного окислительно-восстановительного потенциала E° . Так, фиолетовая фенилантраниловая кислота обесцвечивается при $E^\circ = 1,08$ В, дифениламин меняет фиолетовую окраску на бесцветную при $E^\circ = +0,76$ В, ферроин из голубого становится красным при $E^\circ = +1,06$ В.

ЛЕКЦИЯ № 14

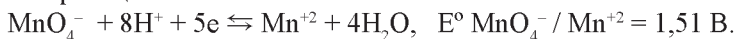
МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Окислительно-восстановительное титрование, в зависимости от химической природы используемого титранта, подразделяется на различные классы. Различают перманганатометрию, йодометрию, дихроматометрию, броматометрию и т.д. Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые на практике методы.

Перманганатометрия

С помощью перманганатометрии можно определять как окислители и восстановители, так и элементы с постоянной степенью окисления. Для этого используют как прямое, так и обратное титрование, а также титрование заместителя. Если использовать в качестве титранта раствор окислителя, то прямое титрование применяют для определения восстановителей, а обратное – для определения окислителей. Для анализа элементов, не меняющих валентность, используется метод замещения.

Перманганатометрия – это титриметрический метод анализа, основанный на реакции



Титрантом служит водный раствор KMnO_4 . Перманганат калия является твердым негигроскопичным веществом, которое может долго храниться на воздухе. Однако, поскольку KMnO_4 получают путем электролитического окисления MnO_2 , а этот процесс является обратимым, он всегда

содержит неопределенное количество двуокиси марганца. Кроме того, используемая для растворения KMnO_4 дистиллированная вода всегда содержит некоторое количество органических веществ, и часть окислителя может расходоваться на эти примеси. Поэтому из перманганата калия нельзя приготовить стандартный раствор. Для удаления примесей органического происхождения свежеприготовленный раствор перманганата калия либо оставляют в темном месте на неделю, т.к. на свету KMnO_4 разлагается до MnO_2 , либо кипятят в течение часа, чтобы вся органика окислилась. Затем раствор фильтруют через стеклянный фильтр и хранят в темных склянках, защищенных от прямого солнечного света.

Основным условием титрования перманганатом калия является высокая кислотность среды. В связи с тем, что перманганат калия не может быть стандартным веществом, его растворы необходимо стандартизовать. Для стандартизации раствора KMnO_4 обычно используют $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При стандартизации перманганата калия с помощью щавелевой кислоты реакция протекает по уравнению



Взаимодействие перманганата калия с органическими веществами проходит значительно медленнее, чем с неорганическими. Поэтому раствор щавелевой кислоты и серной кислоты необходимо перед титрованием нагреть до $70\text{--}80^\circ$ и только после этого титровать. При более высоких температурах возможно разложение щавелевой кислоты по реакции $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Вместо нагревания раствора можно добавить ионы двухвалентного марганца, т.к. эта реакция автокаталитическая, т.е. катализатором реакции служит получающийся в процессе титрования ион Mn^{+2} .

В начале титрования при добавлении раствора KMnO_4 к щавелевой кислоте обесцвечивание титранта идет очень медленно. Однако по мере накопления Mn^{+2} реакция ускоряется, и уже после 2–3 капель KMnO_4 титрант обесцвечивается очень быстро. Точку эквивалентности устанавливают визуально, без индикатора, по избыточной капле перманганата, т.к. даже при добавлении одной лишней капли KMnO_4 раствор приобретает отчетливую розовую окраску. Установлено, что эту окраску можно уловить уже при концентрации $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л KMnO_4 .

Прямая перманганатометрия используется чаще всего для определения восстановителей. В этих реакциях определяемый элемент непосредственно реагирует с KMnO_4 . Например, при определении железа (+2) идет реакция



и по объему перманганата в точке эквивалентности определяется количество сульфата железа (+2).

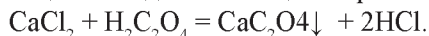
При **определении окислителей** определяемый элемент-окислитель не может реагировать с KMnO_4 (окислитель с окислителем не реагирует). В этом случае используют **метод обратного титрования**. Этим способом можно определять содержание нитратов, дихроматов, хроматов, оксида марганца (IV) и др.

Например, методом обратного титрования можно определить содержание дихромата калия. Перманганат калия не реагирует с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но оба эти окислителя реагируют с восстановителем FeSO_4 , что позволяет использовать метод обратного титрования.

К раствору с неизвестным количеством $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавляют точный объем с известной концентрацией раствора FeSO_4 (известно количество эквивалентов восстановителя). Количество эквивалентов восстановителя должно добавляться в избытке, чтобы его хватило на реакцию не только с дихроматом, но и еще был остаток. Это условие легко выполняется, так как растворы, содержащие хром (+6), имеют желтый цвет, а хром (+3) – зеленый, т.е. исследуемый раствор после прибавления FeSO_4 не должен иметь желтого оттенка. Затем не вступивший в реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ остаток FeSO_4 оттитровывают раствором перманганата калия с известной концентрацией. По разности общего объема, пошедшего на титрование всего FeSO_4 , и объема раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование избытка восстановителя, узнают объем, пошедший на титрование $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

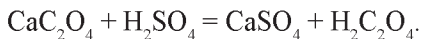
При **определении содержания элементов, не меняющих степень окисления**, т.е. не способных участвовать в реакциях окисления-восстановления, используют вещества – заместители. Заместители реагируют с определяемым элементом в строго эквивалентных количествах, а получаемый продукт будет иметь восстановительные свойства и, поэтому, будет реагировать с перманганатом калия.

Например, с помощью перманганатометрии можно определить содержание в растворе кальция. Для этого к аликвотной части раствора соли кальция добавляют небольшой избыток раствора щавелевой кислоты. При этом происходит реакция осаждения кальция из раствора



Отметим, что число эквивалентов оксалата кальция в осадке получается равным числу эквивалентов кальция в растворе. Затем осадок CaC_2O_4 отфильтровывают, хорошо промывают для удаления избытка кислоты и растворяют осадок в серной кислоте, которая вытесняет из оксалата каль-

ция щавелевую кислоту в количестве, эквивалентном содержанию кальция.

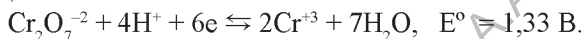


Выделившуюся щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровывают перманганатом калия. По объему KMnO_4 известной концентрации, пошедшему на титрование $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, рассчитывают содержание кальция в растворе.

Таким путем можно определить содержание ионов Ca^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , редкоземельных элементов, т.е. всех элементов, которые образуют со щавелевой кислотой трудно растворимые осадки.

Дихроматометрия

В основе метода лежат реакции окисления восстановителя дихроматионом по реакции:



Дихроматометрическое титрование проводят в кислой среде. В отличие от перманганатометрии, в дихроматометрии можно титровать солянокислые растворы, т.к. ионы хлора имеют более высокий потенциал ($E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36 \text{ В}$) и дихроматом не окисляются.

Метод дихроматометрии удобен тем, что он не требует дополнительной стандартизации раствора титранта. Стандартные растворы можно готовить непосредственно из соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, они очень устойчивы во времени. В качестве индикатора в методе дихроматометрии обычно используют дифениламин.

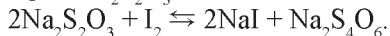
Чаще всего этот метод используется для определения железа в рудах, шлаках и сплавах. Присутствующие в растворах проб ионы Fe^{+3} необходимо восстановить до Fe^{+2} . Восстановление проводят либо, добавляя соли двухвалентного олова, либо в редукторе Джонса. Редуктор представляет собой заполненную амальгамированным цинком бюретку, через которую пропускается исследуемый раствор.

Йодометрия

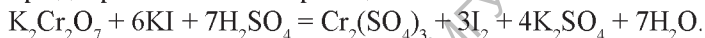
Метод прямого йодометрического титрования основан на реакции взаимодействия стандартного раствора йода с восстановителями. Окислительно-восстановительный потенциал реакции $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ равен $E^\circ = 0,54 \text{ В}$. Элементарный йод плохо растворяется в воде, поэтому для увеличения растворимости I_2 используют водный раствор KI , который образует с йодом комплексный ион I_3^- за счет реакции $\text{KI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{KI}_3$. При этом окислительно-восстановительный потенциал системы практически не изменяется. Йод может окислять восстановители, у которых потенциал меньше, чем $0,54 \text{ В}$. Прямая йодометрия применяется для определения As^{+3} , Sn^{+2} , Sb^{+3} , сульфитов, сульфидов, тиосульфатов, аскорбиновой кислоты. Конечную точку титрования определяют визуально по появлению или исчезно-

вению окраски йода. В качестве индикатора также используется крахмал, который образует с йодом соединение, окрашенное в синий цвет.

Йодометрическое определение окислителей проводят методом замещения (косвенный метод) по количеству йода, образовавшегося при взаимодействии KI и окислителя. Ион I^- может окисляться более сильными окислителями, чем йод. Реакции проводятся в кислой среде. Косвенная йодометрия используется для определения многих окислителей: Cu^{+2} , O_2 , H_2O_2 , Br_2 , броматов, йодатов, гипохлоритов и др. Йодометрическое титрование является одним из лучших и широко используемых методов определения меди. Медь определяется путем взаимодействия сульфата меди ($+2$) с KI по реакции: $2Cu^{+2} + 4I^- = 2CuI \downarrow + I_2$. Количество выделившегося I_2 , эквивалентно количеству $CuSO_4$, его определяют, титруя полученный раствор тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$ с известной концентрацией:

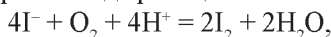


Рабочий раствор тиосульфата натрия готовят из навески $Na_2S_2O_3$ и стандартизируют его по методу замещения с использованием стандартного раствора дихромата калия по реакции



К избытку раствора йодистого калия добавляют точный объем стандартного раствора дихромата калия, при этом в растворе образуется точно известное количество йода. Затем выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом натрия, и таким путем определяется его точная концентрация.

Водный раствор $Na_2S_2O_3$ мало устойчив, и его точную концентрацию приходится часто проверять. При титровании необходимо строго выдерживать pH раствора, т.к. возможны побочные реакции, а также может наблюдаться разложение тиосульфата натрия в сильноокислой среде и нарушение стехиометрии реакции взаимодействия йода с $Na_2S_2O_3$ в щелочной среде. Источником погрешностей в йодометрии может быть летучесть йода, поэтому титрование проводят на холоду и по возможности быстро. Однако многие реакции с йодом протекают медленно, поэтому перед титрованием раствора тиосульфатом исследуемый раствор выдерживают некоторое время в темноте. Ион йода может окисляться кислородом воздуха с образованием элементарного йода реакции



и на его титрование потребуется лишний объем тиосульфата натрия.

Йодометрия также лежит в основе метода определения воды в органических реактивах с помощью реактива Фишера. При этом для титрования используются неводные растворы йода. Например, реактив Фишера использует растворы I_2 с SO_2 в смеси пиридина и метанола.

Броматометрия

Еще одним титрантом в окислительно-восстановительном титровании является бромат калия KBrO_3 , который является сильным окислителем. При взаимодействии с каким-либо восстановителем в кислой среде идет реакция



Бромат калия – это твердое вещество постоянного состава, является стандартным веществом, его раствор не требует стандартизации и способен долго сохранять концентрацию раствора постоянной. Прямое титрование броматом калия возможно только для восстановителей, у которых окислительно-восстановительный потенциал меньше, чем 1,07 В. Это связано с тем, что обычно KBrO_3 используют в смеси с бромистым калием, и при достижении потенциала, равного 1,07 В, начинается реакция взаимодействия KBrO_3 с KBr :



Точку эквивалентности определяют по появлению желтой окраски раствора получающегося по этой реакции брома.

Скорость взаимодействия бромата и бромида калия сильно зависит от pH среды. Известно, что константа равновесия для этой реакции при pH = 0 равна 10^{36} , а при pH = 7 эта константа становится равной 10^{-6} , т. е. в кислой среде образование брома идет количественно и быстро, а в нейтральной среде бромирование идет медленно и не до конца.

Для определения содержания некоторых органических соединений используют реакции их бромирования. Титрование этих соединений можно было бы проводить непосредственно раствором брома, так как это достаточно сильный окислитель ($E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,07 \text{ В}$), однако трудно приготовить стандартный раствор брома, так как бром представляет собой летучую тяжелую жидкость с очень неприятным запахом. Раствор с точно заданным содержанием брома готовят из смеси бромата и бромида калия. Для этого к раствору KBr добавляют точно известное количество KBrO_3 . Количество брома, выделяющегося из смеси, точно равно числу эквивалентов бромата калия.

Методом броматометрического титрования можно определить содержание фенола. Титрование проводится методом обратного титрования. К подкисленной пробе анализируемого раствора, содержащего фенол, добавляется точно известное количество смеси KBrO_3 и бромистого калия (известно количество эквивалентов брома). При этом бром добавляется в избытке. Выделившийся бром бромует фенол до трибромфенола. Количество прореагировавшего брома будет эквивалентно количеству ана-

лизируемого фенола. Избыток не прореагировавшего брома определяется йодометрически. К избытку непрореагировавшего брома добавляют KI. При этом идет реакция



образуется эквивалентное не прореагировавшему бром у количество йода, который затем оттитровывается тиосульфатом натрия, и рассчитывается содержание фенола.

Как уже отмечалось, окислительно-восстановительное титрование является одним из немногих методов, которые можно использовать для определения содержания органических соединений. Для титриметрического определения органических веществ чаще всего используют растворы солей церия (+4), KMnO_4 , растворы йода и бромата калия. Главной трудностью определения органических веществ, является малая скорость их взаимодействия с реагентами и наличие побочных реакций. Кроме того, в зависимости от химической природы титранта получаются продукты различного состава. Состав продуктов окисления органических веществ зависит и от химической природы окислителя, и от строения определяемого органического соединения. Например, при использовании в качестве окислителя четырехвалентного церия в случае присутствия в органическом соединении гидроксильных и кетонных групп продуктами окисления будут соответствующие насыщенные кислоты. При окислении этих же органических соединений перманганатом калия эти соединения обычно окисляются до диоксида углерода или соответствующих карбонатов.

Лекция № 15

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрическое титрование используют в основном для определения содержания металлов. Наиболее часто титрование проводят этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) или ее натриевой солью, которая лучше растворима в воде. Эту соль называют трилоном Б, а метод комплексометрии, который использует трилон в качестве титранта – трилонометрией. Точную концентрацию раствора трилона получают путем его титрования растворами стандартных веществ: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и др.

В основе комплексометрического титрования лежат реакции комплексообразования определяемого элемента с лигандами. Эти реакции широко используются в аналитической химии не только непосредственно в про-

цессе титрования, но и при пробоподготовке для разделения и маскировки ионов сложных смесей, для концентрирования микропримесей, а также при использовании процесса экстракции. Для этих целей используют как неорганические, так и органические лиганды. Среди комплексов с органическими лигандами различают несколько классов. Широко используются **внутрикомплексные** соединения. В этих комплексах центральный атом металла непосредственно связан с лигандом через донорный атом. Циклы образуются, если в лиганде имеется несколько функциональных аналитических групп (ФАГ), которые за счет выгодного расположения в пространстве могут замыкать цикл при комплексообразовании. Многие из них при взаимодействии с металлом вытесняют ион водорода. Такие комплексы называют **хелатами**. Они бывают как однороднолигандными, так и смешаннолигандными.

Кроме внутрисферных комплексов при анализе используются внешнесферные комплексы, в которых центральный атом с лигандами образует **заряженную** внутреннюю сферу, к которой может присоединиться ион противоположного знака. Тогда весь комплекс уже не имеет заряда. Такие комплексы называют **ионными ассоциатами**.

При работе со щелочными металлами используются комплексы с макроциклическими лигандами. Это такие лиганды, которые имеют по несколько донорных атомов, которые через мостики – $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ замыкаются в циклы, образуя полости **определенного размера**. В эти полости за счет электростатического взаимодействия попадают катионы щелочных металлов соответствующего размера и, таким образом, появляется сложное комплексное соединение.

Лиганды в зависимости от их строения и условий опыта могут занимать различное число координационных мест около комплексообразователя. Число химических связей, которое образует лиганд с комплексообразователем, называется его **дентатностью**. Если лиганд использует для связи с комплексообразователем лишь одну пару электронов, он называется монодентатным. Для многих металлов координационное число имеет значение 4 или 6, поэтому монодентатные лиганды в зависимости от их концентрации и условий опыта могут образовывать комплексы различного состава (например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{+2}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$). Это значительно осложняет анализ и сильно сказывается на его точности. Чем больше дентатность лиганда, чем больше координационных мест занимает один лиганд, тем вероятнее образование комплекса определенного, постоянного состава.

В комплексонометрическом титровании в качестве лиганда используют органические соединения, которые в составе функциональных групп

имеют донорные атомы N, O, S, которые могут образовывать замкнутые циклы, содержащие металл и лиганды. К таким лигандам относятся аминополикарбоновые кислоты. Одна молекула такой кислоты занимает около центрального атома металла от 6 до 8 координационных мест и образует комплекс постоянного состава 1:1. ЭДТА имеет дентатность, равную шести, и образует с металлом несколько пятичленных циклов. На рисунке 15 приведена структура комплекса металла с ЭДТА.

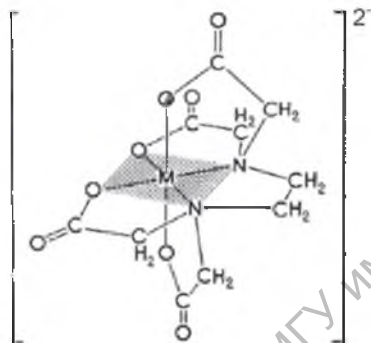
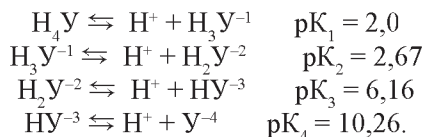


Рисунок 15 – Структура комплекса металла с ЭДТА

При взаимодействии металла с ЭДТА происходит реакция с вытеснением ионов водорода и поэтому она зависит от pH анализируемого раствора. Это дает возможность управления реакцией с помощью изменения pH раствора. ЭДТА представляет собой четырехосновную, слабую органическую кислоту типа H_4Y . Эта кислота обратимо диссоциирует по четырем ступеням, каждая из которых характеризуется собственной константой диссоциации или величиной $pK = -\lg K$ дисс.



Общий процесс диссоциации $H_4Y \rightleftharpoons 4H^+ + Y^{-4}$ характеризуется общей константой диссоциации. На рисунке 16 приведена зависимость состава раствора ЭДТА от кислотности среды.

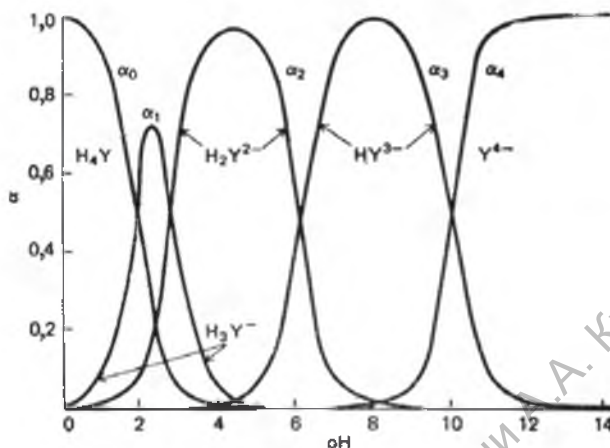


Рисунок 16 – Зависимость состава раствора ЭДТА от pH раствора

Наиболее прочные комплексы ионы металлов образуют с наиболее отрицательно заряженным ионом Y^{4-} . В растворе ЭДТА в той или иной степени присутствуют все ионы, и общая их концентрация дается уравнением:

$$C_{\text{общая}} = C(Y^{4-}) + C(HY^{3-}) + C(H_2Y^{2-}) + C(H_3Y^{-}) + C(H_4Y).$$

Так как для анализа важно содержание в растворе иона Y^{4-} , необходимо создать условия для их максимальной концентрации в растворе. Концентрацию этого иона можно выразить через долю Y^{4-} в растворе по отношению к общей концентрации всех ионов в растворе ЭДТА:

$$\alpha_4 = C \text{ иона } Y^{4-} / C_{\text{общая}}.$$

Как видно из приведенных выше значений констант диссоциации H_4Y , диссоциация по последней ступени до Y^{4-} очень мала. Однако, поскольку это кислота слабая и многоосновная, концентрацию Y^{4-} можно регулировать, изменяя pH. Очевидно, что доля ионов Y^{4-} будет больше в щелочной среде.

Далее приведены (таблица 2) расчетные значения доли α_4 иона Y^{4-} в зависимости от pH раствора.

Таблица 2 – Доля иона Y^{4-} в растворах различной кислотности

pH	α_4	pH	α_4
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$

pH	α_4	pH	α_4
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

В зависимости от pH раствора доля различных ионов сильно меняется, поэтому одной из особенностей комплексонометрии является то, что все анализы проводятся при строго фиксированном pH раствора с использованием буферных растворов.

Комплексонометрическое определение металлов чаще проводят в щелочной или слабо кислой среде в зависимости от прочности комплексного соединения металла и ЭДТА. Однако следует помнить, что не все металлы можно определять в сильнощелочной среде, т.к. в этих условиях могут протекать побочные реакции. Например, могут образовываться трудно растворимые гидроксиды металлов, а это может вызвать значительные ошибки при анализе. Между кислотностью среды и прочностью комплексов металла с ЭДТА также существует очевидная связь. При увеличении степени окисления центрального атома прочность комплекса значительно увеличивается, поэтому для образования таких комплексов концентрация ионов Y^{4-} и pH растворов могут быть меньше, т.е. при их определении можно использовать более кислую среду. Следовательно, изменяя pH растворов в процессе работы, можно определять содержание различных металлов в смеси без предварительного разделения элементов. На рисунке 17 представлена графическая зависимость константы устойчивости комплекса и минимального pH раствора, необходимого для определения металла.

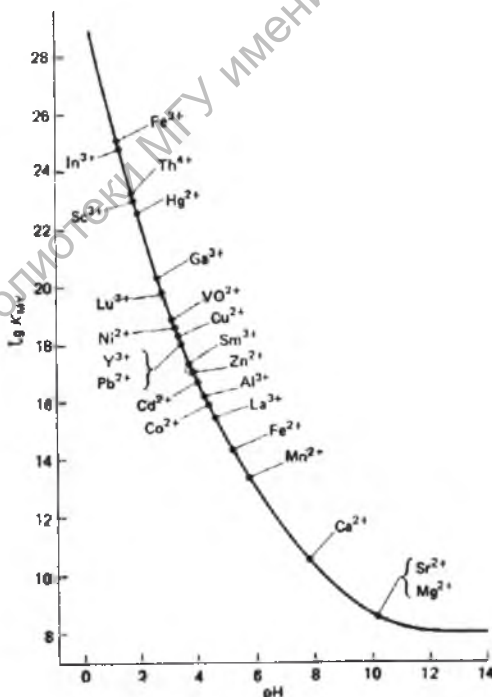


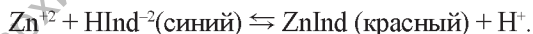
Рисунок 17 – Минимальное значение pH, необходимое для определения металла

В качестве индикаторов в комплексонометрии используют органические красители, которые с катионом металла образуют окрашенное комплексное соединение. Это соединение и незакомплексованный индикатор имеют различную окраску. Такие индикаторы называют **металлоиндикаторами**. Комплексы металлов с ЭДТА (комплексонаты) обычно хорошо растворимы в воде и, за редкими исключениями, бесцветны, поэтому они не мешают определению точки эквивалентности. Основным условием применимости индикатора является соотношение прочности комплекса металла с индикатором и комплекса этого же металла с ЭДТА. Комплекс иона металла с ЭДТА должен быть прочнее, чем комплекс металла с индикатором примерно в 10 раз. До титрования в растворе присутствуют ионы свободного металла. После прибавления индикатора появляются комплексные ионы металла с индикатором. При добавлении раствора ЭДТА ионы свободного металла взаимодействуют с комплексом. Когда вблизи точки эквивалентности свободные ионы металла израсходуются, ЭДТА будет разрушать комплекс металла с индикатором и взаимодействовать с образовавшимся ионом металла из разрушенного комплекса с индикатором. При этом освобождается свободный, незакомплексованный индикатор, и изменяется цвет раствора.

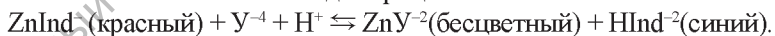
Например, при комплексонометрическом определении Zn^{+2} с индикатором эриохром черный Т происходит следующее. Этот индикатор представляет собой слабую кислоту H_3Ind , которая при диссоциации образует кислотные остатки разного цвета.



Доминирующей формой в щелочной среде при $pH = 7-10$ является ион $HInd^{-2}$, который образует со многими металлами, в том числе и с Zn^{+2} , вишнево-красный комплекс:



Вблизи точки эквивалентности идет процесс:



Использовать этот индикатор при $pH < 7$ нецелесообразно, т.к. в этом случае освобождающийся металлоиндикатор будет находиться преимущественно в форме H_2Ind^- (красный цвет) и переход в точке эквивалентности не будет хорошо заметен.

Комплексные соединения металла с индикатором обычно имеют интенсивную окраску, поэтому при титровании его добавляют небольшое количество. Вблизи точки эквивалентности необходимо замедлить титрование, т.к. реакция извлечения металла из его комплекса с металлоиндикатором происходит медленно.

Лекция № 16

КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Изменение концентрации свободных ионов металла в анализируемом растворе при титровании его раствором ЭДТА хорошо видно на кривой комплексонометрического титрования. Кривая титрования раствора металла раствором ЭДТА строится в координатах pMe – степень оттитровки. Как и в методе нейтрализации, вместо концентрации иона для построения кривой титрования удобнее использовать логарифм концентрации pMe ($pMe = -\lg C Me^{n+}$).

До начала титрования в растворе находятся ионы металла, их концентрация будет равна исходной концентрации соли, поэтому первая точка на кривой титрования равна отрицательному логарифму исходной концентрации соли данного металла.

До достижения точки эквивалентности при добавлении комплексона идет процесс комплексообразования. Добавленный раствор ЭДТА (комплексона) полностью вступает в реакцию с ионами металла и концентрация оставшегося незакомплексованного металла $C Me^{+n}$ определяется по формуле

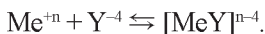
$$C Me^{+n} = C_0 Me^{+n} - C_{ЭДТА} \cdot \alpha_4,$$

где $C_0 Me^{+n}$ – исходная концентрация ионов металла в растворе соли,

$C_{ЭДТА}$ – концентрация ЭДТА,

α_4 – доля иона Y^{-4} в растворе при данном pH, α – степень оттитровки.

В точке эквивалентности практически весь металл перешел в комплекс с ЭДТА. Концентрация комплекса равна исходной концентрации металла $C_0 Me^{+n}$. Концентрация свободного металла вычисляется из константы устойчивости комплекса металла с ЭДТА. Для процесса комплексообразования можно записать уравнение



Константа устойчивости для этого процесса записывается как

$$K_{уст} = C MeY^{n-4} / C Me^{+n} \cdot C Y^{-4}.$$

Из этой константы вычислим концентрацию незакомплексованного свободного иона металла Me^{+n} и концентрацию незакомплексованного лиганда Y^{-4} . Эти концентрации равны, т.к. комплекс имеет состав 1:1. Обозначим эти концентрации за x .

$$K_{уст.} = C MeY^{n-4} / (C Me^{+n} \cdot C Y^{-4}) = C_0 Me / x^2,$$

$$C Me^{+n} = x = \sqrt{C_0 Me / K_{уст.}}$$

После достижения точки эквивалентности при добавлении избытка раствора ЭДТА, согласно принципу Ле-Шателье, концентрация свободных ионов металла уменьшается за счет смещения равновесия. При этом концентрацию комплекса можно считать равной исходной концентрации металла

$C_0 \text{ Me}^{+n}$, не учитывая, в первом приближении, разбавление раствора. Концентрация свободных ионов Y^{-4} складывается из концентрации Y^{-4} , образовавшихся из ЭДТА, добавленной после точки эквивалентности, и очень малой концентрации этих ионов, получившихся при диссоциации комплекса $[\text{MeY}]^{n-4}$. Концентрация ионов металла рассчитывается из константы устойчивости иона в присутствии избытка комплексона:

$$K_{\text{уст}} = C_0 \text{ Me}^{+n} / x \cdot (x + C Y^{-4} \text{ избыт.}).$$

Так как концентрация ионов Y^{-4} и Me^{+n} из комплекса (x) очень мала, то ею можно пренебречь, поэтому расчет концентрации ионов металла проводят по формуле

$$C \text{ Me}^{+n} = C_0 \text{ Me}^{+n} / (K_{\text{уст}} \cdot C Y^{-4} \text{ избыт.}).$$

Здесь $C Y^{-4} \text{ избыт.}$ равна $C_0 \text{ ЭДТА} \cdot a \cdot \alpha_4$, где a – степень оттитровки, α_4 – доля иона Y^{-4} в растворе при данном pH. Например, построим кривую титрования 100 мл 0,1 М раствора ZnSO_4 0,1 М раствором ЭДТА при pH = 11, $\alpha_4 = 0,85$. Эквивалентный объем ЭДТА составляет 100 мл.

1. До начала титрования.

Концентрация ионов цинка равна 0,1 моль/л, $p\text{Me} = -\lg 0,1$, $p\text{Me} = 1$.

2–4. До точки эквивалентности.

В процессе титрования часть ионов металла связывается в комплекс в соответствии с количеством прилитого ЭДТА, концентрация ионов металла находится по уравнению: $C \text{ Me}^{+n} = C_0 \text{ Me} - C_0 \text{ комплексона} \cdot a$.

Степень оттитровки равна 90%, 99%, 99,9% ($a = 0,9, 0,99, 0,999$).

$a = 90\%$, $C \text{ Zn}^{+2} = 0,1 - 0,1 \cdot 0,9 = 0,01$ моль/л, $p\text{Me} = 2,00$,

$a = 99\%$, $C \text{ Zn}^{+2} = 0,1 - 0,1 \cdot 0,99 = 0,001$ моль/л, $p\text{Me} = 3,00$,

$a = 99,9\%$, $C \text{ Zn}^{+2} = 0,1 - 0,1 \cdot 0,999 = 0,0001$ моль/л, $p\text{Me} = 4,00$.

5. В точке эквивалентности $a = 100\%$, практически весь металл связан в комплекс, концентрация которого равна 0,05 моль/л. Для процесса $\text{Zn}^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons [\text{ZnY}]^{-2}$ константа устойчивости комплекса цинка с ЭДТА равна $5 \cdot 10^{16}$. Решая уравнение $C \text{ Zn}^{+2} = \sqrt{0,05/5 \cdot 10^{16}}$, получим концентрацию ионов цинка, не связанного в комплекс: $C \text{ Zn}^{+2} = 10^{-9}$ моль/л, $p\text{Me} = 9,00$.

После точки эквивалентности концентрацию свободного металла также определяем из константы равновесия, учитывая, что весь металл связан в комплекс, т.е. $C \text{ ZnY}^{-2}$ равна $C_0 \text{ Zn}^{+2}$ (с учетом разбавления в 2 раза). В растворе присутствует избыток ионов лиганда, концентрация которых рассчитывается по формуле $C Y^{-4} \text{ избыт.} = 0,05 \cdot a \cdot 0,85$. Концентрацию ионов цинка рассчитаем по формуле:

$$C \text{ Zn}^{+2} = 0,05 / (5 \cdot 10^{16} \cdot C Y^{-4} \text{ избыт.}).$$

6-7. 110% $\rightarrow p\text{Me} = 16,67$; 120% $\rightarrow p\text{Me} = 16,71$.

Для выбора индикатора используют формулу: $pT = pK \pm 1$, где K – константа устойчивости комплекса индикатора и определяемого металла. Значение pMe в точке эквивалентности должно находиться на скачке титрования.

Как видно из приведенных выше расчетов, кривая комплексометрического титрования имеет обычную S-образную форму с резким изменением концентрации ионов металла вблизи точки эквивалентности. На рисунке 18 приведены кривые титрования растворов различных катионов при одинаковом значении pH раствора.

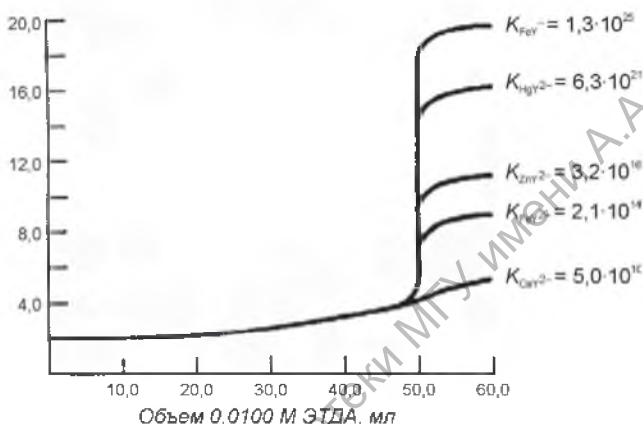


Рисунок 18 – Кривые титрования растворов различных катионов при одном pH

На величину скачка комплексометрического титрования большое влияние оказывает pH раствора. На рисунке 19 приведены кривые титрования солей кальция при разных pH растворов.

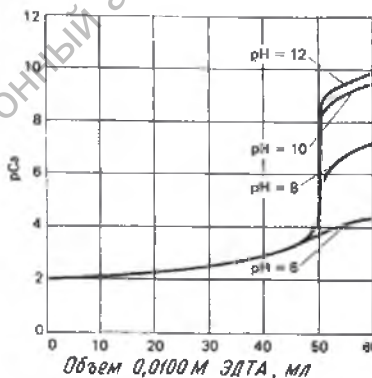


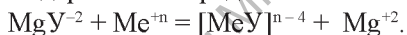
Рисунок 19 – Кривые титрования 0,1 М раствора кальция 0,1 М раствором ЭДТА при разных pH раствора

Как и в других титриметрических методах, в комплексометрии используют различные приемы титрования.

а) **Прямое титрование** – определение металла производят, непосредственно добавляя стандартный раствор комплексона к раствору пробы до достижения точки эквивалентности. Этот метод применяют тогда, когда катионы быстро реагируют с комплексом и есть подходящий индикатор.

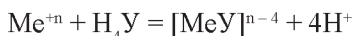
б) **Обратное титрование** – определение основано на добавлении к анализируемой пробе известного объема стандартного раствора комплексона, взятого в избытке. Этот избыток оттитровывается стандартным раствором другого металла. В обратном титровании комплекс трилона со вторым металлом должен быть менее прочен, чем с определяемым. Обычно избыток оттитровывают стандартными растворами солей ZnSO_4 , MgSO_4 или MnSO_4 . Обратное титрование используют, когда отсутствует подходящий индикатор, реакция идет медленно или образуются труднорастворимые гидроксиды и т.д.

в) **Метод вытеснения.** Титрование основано на вытеснении ионами определяемого металла ионов Mg^{+2} из не очень устойчивого комплекса магния с ЭДТА (MgY^{-2}). При добавлении к анализируемому раствору избытка раствора MgY^{-2} определяемый металл, который образует более прочный комплекс с ЭДТА, вытесняет ионы магния из MgY^{-2} в количестве, эквивалентном содержанию определяемого металла:



Выделившийся Mg^{+2} оттитровывают стандартным раствором ЭДТА при $\text{pH} = 10$ с использованием индикатора эриохром черный Т. Этот метод используют, когда отсутствует индикатор, необходимый для определения данного металла.

г) **Алкалиметрическое титрование** – является вариантом метода вытеснения. При взаимодействии иона металла Me^{+n} с раствором ЭДТА по реакции



из ЭДТА вытесняются в эквивалентном количестве ионы водорода, которые затем оттитровывают раствором щелочи.

Используя перечисленные выше методы, можно даже при небольшом наборе индикаторов проводить анализ различных веществ на содержание многих металлов.

Лекция № 17 ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе этого метода титрования лежат реакции осаждения. Многие элементы образуют осадки с различными реагентами, но, из-за нестехиометричности реакций осаждения, осадительное титрование используется

для определения немногих ионов, таких как: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , Hg^+ , Ag^+ . Методы осадительного титрования достаточно быстры и надежны, поэтому часто используется в аналитической практике. Образование осадков зависит от многих факторов, и методы осадительного титрования требуют очень точного соблюдения условий анализа. Чаще всего в качестве титрантов используют AgNO_3 , NaCl (метод **аргентометрии**) и NH_4CNS (метод **роданометрии**). Эти титранты обеспечивают необходимую скорость реакции, малую адсорбцию различных примесей поверхностью осадка и практически не имеют побочных реакций.

Аргентометрия

В качестве титранта используется AgNO_3 . Нитрат серебра не может использоваться как стандартное вещество, так как соли серебра на свету разлагаются с образованием металлического серебра, отчего эти соли темнеют и несколько меняют стехиометрию. Поэтому растворы нитрата серебра стандартизируют по раствору NaCl . Для приготовления стандартного раствора хлорид натрия высокой степени чистоты перед приготовлением раствора проплавливают. В аргентометрии для определения точки эквивалентности используют различные индикаторы. Если в качестве индикатора применяют водный раствор хромата калия K_2CrO_4 , то в этом случае метод называют **методом Мора**. Если же в качестве индикатора используют флуоресцеин, то это **метод Фаянса**. Эти методы дополняют друг друга. Их используют при разной кислотности раствора.

В методе Мора окончание титрования определяют по появлению кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 . Ион серебра образует осадки как с ионами хлора, так и с ионами CrO_4^{2-} . При добавлении к раствору, содержащему ионы Cl^- и CrO_4^{2-} , ион Ag^+ в первую очередь начинает взаимодействовать с Cl^- , так как растворимость AgCl меньше, чем Ag_2CrO_4 .

Как известно, вещества выпадают в осадок при достижении их произведения растворимости. Рассчитаем концентрацию ионов серебра, которая необходима для образования осадка. Произведение растворимости AgCl равно $1,78 \cdot 10^{-10}$.



Обозначим концентрацию ионов серебра за x , такой же будет и концентрация ионов хлора из осадка, $\text{ПР} = x^2$, $x = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Это означает, что для образования осадка AgCl в растворе достаточно концентрации ионов серебра $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Концентрация ионов серебра, необходимая для образования осадка Ag_2CrO_4 , рассчитывается из уравнения реакции:



ПР $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 4x^3$, $x = 8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Таким образом, кирпично-красный осадок хромата серебра выпадает только после того, как израсходуются все ионы хлора, т.е. после достижения точки эквивалентности.

Метод Мора применим только для определения ионов хлора Cl^- и брома Br^- , но его нельзя применять для определения содержания I^- и SCN^- , так как их титрование сопровождается образованием коллоидных растворов и большой адсорбцией определяемых ионов поверхностью осадка. Определению точки эквивалентности в методе Мора мешают ионы Ba^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , так как они образуют с CrO_4^{2-} окрашенные осадки. Перед определением необходимо удалять ионы S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , которые также образуют труднорастворимые соединения с ионами серебра Ag^+ . Метод Мора не может быть использован в кислой среде, поскольку Ag_2CrO_4 превращается в растворимую кислотную соль AgHCrO_4 .

В методе Фаянса используют адсорбционные индикаторы флуоресцеин или эозин. До точки эквивалентности осадок хлорида серебра не имеет заряда и не окрашен. Как только в точке эквивалентности появляется избыток ионов Ag^+ , осадок, в соответствии с правилами Фаянса-Панета, приобретает положительный заряд, и происходит адсорбция окрашенного иона индикатора. Осадок становится красным в случае флуоресцеина или розово-лиловым при использовании эозина. Флуоресцеин применяют для анализа в нейтральной среде, а эозин – в кислой.

Роданометрия

Роданометрический метод использует в качестве титранта NH_4CNS , из которого готовят стандартный раствор. Этот метод используется для определения серебра в кислых растворах. В качестве индикатора применяют $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Как известно, соли железа (+3) образуют с ионами SCN^- соединение ярко красного цвета. Таким образом, пока в растворе отсутствует избыток ионов SCN^- (до точки эквивалентности), образуется белый осадок AgSCN , а при появлении первой капли избытка иона SCN^- раствор окрашивается в красный цвет.

Кривая осадительного титрования

В аргентометрии кривую титрования строят в координатах $p\text{Cl}$ или $p\text{Ag}$ – степень оттитровки. Изменение концентрации определяемых ионов рассмотрим на примере титрования 100 мл 0,1 М раствора NaCl 0,1 М раствором AgNO_3 .

1. До начала титрования концентрация свободных ионов Cl^- равна исходной концентрации соли.

$$p\text{Cl} = -\lg 0,1 = 1, \quad p\text{Cl} = 1.$$

2-4. До точки эквивалентности при прибавлении титранта часть ионов хлора, в соответствии со степенью оттитровки ($a \cdot C_0$ титранта), уходит в осадок, и расчет концентрации ионов хлора идет следующим образом.

$$a = 90\%, \quad C \text{ Cl}^- = (100 \cdot 0,1 - 0,1 \cdot 90) / 190 = 5,26 \cdot 10^{-3}, \quad p\text{Cl} = 2,28$$

$$a = 99\%, \quad C \text{ Cl}^- = (100 \cdot 0,1 - 0,1 \cdot 99) / 199 = 5,02 \cdot 10^{-4}, \quad p\text{Cl} = 3,30$$

$$a = 99,9\%, \quad C \text{ Cl}^- = (100 \cdot 0,1 - 0,1 \cdot 99,9) / 199,9 = 5,0 \cdot 10^{-5}, \quad p\text{Cl} = 4,30.$$

5. В точке эквивалентности $a = 100\%$, в растворе находится только осадок AgCl , поэтому расчет концентрации иона хлора ведем по произведению растворимости осадка:

$$[\text{AgCl}] \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-, \quad \text{ПР AgCl} = C\text{Ag}^+ \cdot C\text{Cl}^-, \quad C\text{Cl}^- = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } p\text{Cl} = 4,88.$$

6–8. После точки эквивалентности в растворе находится осадок AgCl в присутствии избытка ионов серебра. Растворение AgCl уменьшается, расчет ведется по избытку титранта, который добавлен при перетитровке.

$$\text{ПР AgCl} = C\text{Ag}^+ \cdot C\text{Cl}^-, \quad 1,78 \cdot 10^{-10} = (x + 0,1 \cdot a) \cdot x.$$

Концентрация ионов серебра из осадка (x) очень мала, поэтому ею можно пренебречь, и формула принимает вид:

$$C\text{Cl}^- = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,1 \cdot a.$$

$$a = 101\%, \quad C\text{Cl}^- = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,1 \cdot [(101 - 100)/100] = 1,78 \cdot 10^{-10}, \quad p\text{Cl} = 6,75$$

$$110\% \rightarrow p\text{Cl} = 7,75; \quad 120\%, \rightarrow p\text{Cl} = 8,05.$$

Величина скачка титрования зависит от концентрации реагентов и от величины произведения растворимости.

Рассмотренные химические методы титрования позволяют определять содержание кислот, щелочей, гидролизующихся солей, различных металлов и некоторых неметаллов, если их содержание в растворах не меньше тысячных долей процента.

Лекция № 18

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Все описанные выше методы титриметрического анализа могут быть использованы лишь при условии, что в растворе отсутствуют мешающие определению элементы. Поэтому в методике анализа часто присутствует операция разделения и концентрирования элементов. Для разделения элементов на группы и подгруппы используют химические реакции, которые применяются при проведении качественного анализа. Широко практикуется разделение элементов и их соединений путем изменения pH среды,

соосаждение микроэлементов на аморфных неорганических и органических осадках, которые обладают большой поверхностью. При анализе сплавов используют методы электроосаждения.

Кроме этих методов разделения в аналитической практике широко используют экстракцию и хроматографию. Экстракция применяется при разделении элементов, их концентрировании при анализе на содержание микропримесей. Это метод, применяется не только в аналитической химии, но и при производстве и разделении редкоземельных и радиоактивных элементов. Хроматографические методы чаще используют для разделения органических веществ.

Экстракция – это метод извлечения и разделения веществ, который основывается на **различной растворимости вещества в двух несмешивающихся жидкостях**. То вещество, которое извлекают, называют экстрактом, а то, чем извлекают, – экстрагентом.

Чаще всего используется разная растворимость веществ в водных растворах и органических жидкостях. Обычно экстрагируемое вещество находится в водном растворе, а экстракция проводится органическим, не смешивающимся с водой растворителем. Например, йод значительно лучше растворяется в органических жидкостях (бензол, CCl_4 и др.), чем в воде. Если к водному раствору йода прибавить CCl_4 , то основное количество йода сконцентрируется в CCl_4 , и концентрация йода в водном растворе значительно уменьшится.

При проведении экстракции веществ важно правильно подобрать экстрагенты. Подбор растворителя теоретическим путем является довольно сложной задачей. Экстрагирование – обратимый, равновесный процесс и его можно охарактеризовать соответствующими константами. Однако, кроме процесса экстракции, в анализируемых растворах могут иметь место и побочные процессы, которые необходимо учитывать. Например, экстрагируемое вещество в водной фазе может диссоциировать на ионы, а в органической фазе оно может, наоборот, давать ассоциаты. В растворе может протекать гидролиз определяемых веществ. Поэтому при теоретических расчетах констант экстракции, которые помогли бы подобрать нужный органический растворитель, необходимо учитывать все эти процессы. При подборе растворителей следует помнить правило, что подобное растворяется в подобном, т.е. полярные вещества (и электролиты) лучше растворяются в полярной воде, а вещества с неполярной ковалентной связью лучше растворяются в неполярных органических растворителях.

При переводе вещества из полярной в неполярную среду у полярного вещества (ионов) необходимо каким-то образом компенсировать или спря-

тать его заряд. Чаще всего для этого используют процесс комплексообразования с использованием органических лигандов. Эти лиганды, образуя с центральным атомом внутрикомплексное соединение или незаряженный ионный ассоциат, экранируют заряд катиона центрального атома и улучшают его растворимость в органической фазе. Процессы комплексообразования с различным числом лигандов еще больше усложняют теоретические расчеты процессов экстракции.

На практике для выбора органического растворителя используют **экспериментально найденный коэффициент распределения D** данного вещества между двумя фазами. Этот коэффициент равен отношению концентраций вещества в органической фазе и в водной фазе. Чем больше D, тем лучше разделяются вещества, тем больше степень извлечения вещества из водного раствора. Если степень извлечения вещества из водной фазы недостаточна, то проводят экстракцию еще раз. Число экстракций рассчитывают по формуле

$$q_1 = [q_0 \cdot D \cdot v_1 / (D \cdot v_1 + v_2)]^n,$$

где q_1 – количество вещества, оставшегося в водной фазе, q_0 – исходное количество растворенного в водной фазе вещества, D – коэффициент распределения, v_1 – объем водной фазы, v_2 – объем органической фазы, n – число экстракций.

Можно показать, что выгоднее проводить экстракцию несколько раз малыми порциями экстрагента, чем путем одноразового добавления всего экстрагента. В лаборатории экстракцию проводят в делительных воронках. Можно проводить многократную экстракцию отдельными порциями свежего экстрагента, либо проводить процесс непрерывно.

В настоящее время одним из наиболее часто используемых методов разделения, идентификации и анализа смесей различных органических и неорганических веществ является **хроматография**. Применение хроматографии оказало огромное влияние на развитие современной биохимии, клинических исследований, фармацевтики и криминалистики. Этот метод широко используется для идентификации антибиотиков, наркотиков, пестицидов, для мониторинга окружающей среды. Это универсальный, экспрессный и очень чувствительный метод.

Существует большое количество разнообразных видов хроматографии, но во всех видах обязательно присутствуют две фазы – неподвижная твердая или жидкая фаза и подвижная газообразная или жидкая фаза, которая движется над неподвижной фазой. **Метод основан на различной скорости и силе взаимодействия** отдельных компонентов смеси при прохождении ее над конденсированной фазой. Виды хроматографии можно

классифицировать по различным признакам: по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму взаимодействия вещества с конденсированной фазой, по аппаратному оформлению процесса разделения.

По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз различают газовую и жидкостную хроматографию. Газовая хроматография включает газо-жидкостную и газо-твердофазную. Первое слово в названии характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия веществ с неподвижной фазой методы хроматографии можно разделить на адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадительную и гель-хроматографию. Эти методы основаны на различной адсорбционной способности веществ разделяемых веществ по отношению к конденсированной фазе, разной их растворимости в неподвижной фазе, на различной способности веществ к ионному обмену. Гель-хроматография основана на том, что при прохождении потока над твердой фазой последняя ведет себя как молекулярное сито, т.е. отбирает молекулы, размер которых соответствует величине пор конденсированной фазы, и пропускает молекулы большего размера.

По аппаратному оформлению подразделяют на колоночную, бумажную, тонкослойную хроматографии.

Каждый из вариантов характеризуется своими положительными чертами и недостатками, которые обязательно следует учитывать при выборе оптимального метода разделения каждой конкретной смеси.

На примере **адсорбционной хроматографии** рассмотрим принцип разделения веществ, когда механизм разделения осуществляется за счет адсорбционных сил взаимодействия вещества с поверхностью. Как известно, молекулы вещества, находящиеся на границе твердой фазы, обладают повышенной поверхностной энергией. Это неустойчивое состояние для системы. Поэтому поверхностное вещество стремится самопроизвольно уменьшить эту энергию за счет уменьшения поверхности или поверхностной энергии. Уменьшение энергии происходит за счет взаимодействия с другими молекулами или ионами (адсорбции). Сила этого взаимодействия характеризуется энтальпией адсорбции, которая определяет время удерживания молекулы на твердой поверхности. Связь этих двух характеристик определяется по формуле Френкеля

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\Delta H_{\text{Адс}}/RT},$$

где τ – время удерживания молекулы на поверхности твердой фазы, τ_0 равно 10^{-13} с, $\Delta H_{\text{Адс}}$ – энтальпия адсорбции, R – газовая постоянная, T – температура.

Как известно, процесс адсорбции является самопроизвольным и экзотермическим. При изменении величины энтальпии адсорбции время удерживания меняется очень сильно. Так, при энтальпии адсорбции, равной -50 кДж/моль, время удерживания составляет 10^{-4} с, а при -150 кДж/моль время удерживания составляет уже примерно 10^6 лет. При движении газовой фазы над твердой поверхностью вещества распределяются по поверхности твердой фазы по зонам, в зависимости от времени удерживания. В начале располагаются вещества, у которых большое время удерживания, т.е. у которых энергия взаимодействия с поверхностью велика. Они занимают определенную поверхность неподвижной фазы. Затем, в соответствии с величиной энергии адсорбции, сорбируются другие молекулы. Чем сильнее поверхность удерживает вещество, тем меньше становится скорость его движения. Вещества в смеси движутся с разной скоростью и с разной скоростью выходят из колонки. По мере продвижения потока газа происходит многократный процесс адсорбции – десорбции, и через определенное время происходит разделение вещества по зонам по всей длине хроматографической колонки. Эти зоны можно разделить или механически, или методом вытеснения этих веществ другими растворителями. При этом из колонки будут в первую очередь вымываться вещества, у которых меньшая энергия взаимодействия с твердой фазой.

Наиболее часто для анализа и разделения органических веществ применяют газовую и газо-жидкостную хроматографию. Обычно в качестве подвижной фазы используют разные газы: гелий, аргон, азот и др. Неподвижной фазой в газо-жидкостной хроматографии является практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель и растворяющая компоненты разделяемой смеси. В качестве адсорбента в газовой хроматографии используют оксид алюминия, силикагели, синтетические цеолиты, активные угли и сажи, пористые полимеры.

Для проведения анализа данным методом применяют прибор, называемый газовым хроматографом. Каждый хроматограф включает в себя систему подготовки газов, систему дозирования, колонку, систему термостатирования, систему детектирования и регистратор (самописец, компьютер). Подвижная фаза (газ-носитель), содержащая смесь соединений, движется над сорбентом и взаимодействует с его поверхностью. Поток газа-носителя, включающий уже разделенную на компоненты смесь, проходит через чувствительный элемент детектора, сигнал которого регистрируется самописцем или компьютером. Регистрация вещества осуществляется за счет преобразования в электрический сигнал изменений химических или физических свойств газового потока, выходящего из

хроматографической колонки. Кривую зависимости сигнала детектора от объема газа-носителя, пропущенного через колонку, или от времени, называют **хроматограммой**. Хроматограмма представляет собой ряд пиков, которые характеризуются временем удерживания вещества. Зная **время удерживания вещества на данной колонке**, можно определить качественный состав смеси. Для этого необходимо пропустить через колонку предполагаемое чистое вещество и определить время его удерживания. **Высота пика или его площадь зависит от его концентрации** в газовой смеси, поэтому, построив градуировочный график по эталонным смесям, можно определить количество данного компонента. Хроматография является универсальным, экспрессным и очень чувствительным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – Москва : Высш. шк., 1996. – Кн. 1. – 383 с.; Кн. 2. – 461 с.
2. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия : в 2 ч. / В. П. Васильев. – Москва : Высш. шк., 1989. – Ч. 1. – 320 с.; Ч. 2 – 384 с.
3. **Алексеев, В. Н.** Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва : Химия, 1972. – 504 с.
4. **Скут, Д.** Основы аналитической химии : в 2 т. / Д. Скут, Д. Уэст. – Москва : Мир, 1979. – Т. 1 – 480 с.; Т. 2 – 438 с.
5. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / под ред. А. П. Крепкова. – Москва : Высш. шк., 1979. – 271 с.
6. **Жебентяев, А. И.** Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Москва : Новое знание, 2010. – 542 с.
7. **Кристиан, Г.** Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1.– 623 с.; Т. 2. – 504 с.
8. **Посыпайко, В. И.** Химические методы анализа / В. И. Посыпайко, Н. А. Козырева, Ю. П. Логачева. – Москва : Высш. шк., 1989. – 448 с.
9. **Лурье, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва, 1965. – 390 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция № 1. Предмет аналитической химии, ее структура и значение.....	3
Лекция № 2. Качественный анализ.....	6
Лекция № 3. Подготовка пробы к анализу.....	10
Лекция № 4. Ошибки в анализе.....	17
Лекция № 5. Типы химических реакций, используемые в анализе	20
Лекция № 6. Гравиметрия	23
Лекция № 7. Титриметрические методы анализа	26
Лекция № 8. РН растворов кислот, оснований и солей	30
Лекция № 9. Кислотно-основное титрование	33
Лекция № 10. Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием.....	38
Лекция № 11. Титрование многоосновных кислот	42
Лекция № 12. Окислительно-восстановительное титрование.....	47
Лекция № 13. Кривые окислительно-восстановительного титрования.....	52
Лекция № 14. Методы окислительно-восстановительного титрования	57
Лекция № 15. Комплексонометрическое титрование	63
Лекция № 16. Кривые комплексонометрического титрования.....	69
Лекция № 17. Осадительное титрование	72
Лекция № 18. Экстракционные и хроматографические методы разделения	75
ЛИТЕРАТУРА	81

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Электронный архив библиотеки МГУ имени А.А. Кулешова

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

Составитель

Поляченко Лидия Дмитриевна

Технический редактор *А. Л. Позняков*
Компьютерная верстка *А. Л. Позняков*

Подписано в печать 2015.

Формат 60x84/16. Гарнитура Times New Roman Cyr.

Усл.-печ. л. 4,9. Уч.-изд. л. 4,6. Тираж 67 экз. Заказ №

Учреждение образования «Могилевский государственный университет
имени А. А. Кулешова», 212022, Могилев, Космонавтов, 1
Свидетельство ГРИИРПИ № 1/131 от 03.01.2014 г.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии
МГУ имени А. А. Кулешова. 212022, Могилев, Космонавтов, 1