

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

серия основана в 1996 г.



А.И. ЖЕБЕНТЯЕВ
А.К. ЖЕРНОСЕК
И.Е. ТАЛУТЬ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Второе издание

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений
по фармацевтическим и химическим специальностям*

Минск
«Новое знание»

Москва
«ИНФРА-М»

2011

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Ж44

Рецензенты:

кафедра химии УО «Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка» (зав. кафедрой — доцент *Ф.Ф. Лахвич*);
доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета *С.М. Лещев*

Жебентяев, А.И.

Ж44

Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. — 2-е изд., стер. — Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2011. — 542 с. : ил. — (Высшее образование).

ISBN 978-985-475-433-8 (Новое знание)

ISBN 978-5-16-004685-3 (ИНФРА-М)

Рассмотрены основные понятия аналитической химии, способы отбора и разложения проб, химические методы обнаружения и идентификации неорганических и органических веществ, химические методы анализа (гравиметрический и титриметрические), а также применение в аналитической химии методов хемометрики. Приведены типовые расчетные задачи и показаны принципы их решения.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по фармацевтическим и химическим специальностям.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-985-475-433-8 (Новое знание)
ISBN 978-5-16-004685-3 (ИНФРА-М)

© Жебентяев А.И.,
Жерносек А.К., Талуть И.Е., 2010
© ООО «Новое знание», 2010

Предисловие

Изучение аналитической химии в системе подготовки будущего провизора занимает особое место. Знание теоретических основ и способов выполнения химического анализа необходимо студентам фармацевтического факультета для последующего изучения специальных дисциплин: фармацевтической и токсикологической химии, фармацевтической технологии и фармакогнозии. Провизоры (выпускники фармацевтических вузов) в своей практической деятельности связаны с контролем качества лекарственных средств и лекарственного растительного сырья, а в производственных лабораториях и ОТК предприятий химико-фармацевтической промышленности проводят также и контроль технологических процессов. Результаты анализа сырья и конечного продукта позволяют правильно проводить технологический процесс в химической, металлургической и других отраслях производства.

В учебном пособии рассматриваются основные понятия аналитической химии, применение методов хемотрики в аналитической химии, способы отбора и разложения проб, химические методы обнаружения и идентификации неорганических и органических веществ, а также гравиметрический и титриметрические методы анализа. Главам, в которых рассматриваются те или иные методы количественного анализа, предшествуют главы, содержащие теоретические основы соответствующего метода.

В книге отражены последние достижения аналитической химии и учтены особенности преподавания данной дисциплины в фармацевтических и химических вузах. Описание методик выполнения химического анализа не приводится, так как студенты используют соответствующие руководства к лабораторным занятиям. Учебное пособие содержит большое количество примеров использования методов аналитической химии в фармацевтическом анализе — в том числе и в виде ситуационных задач.

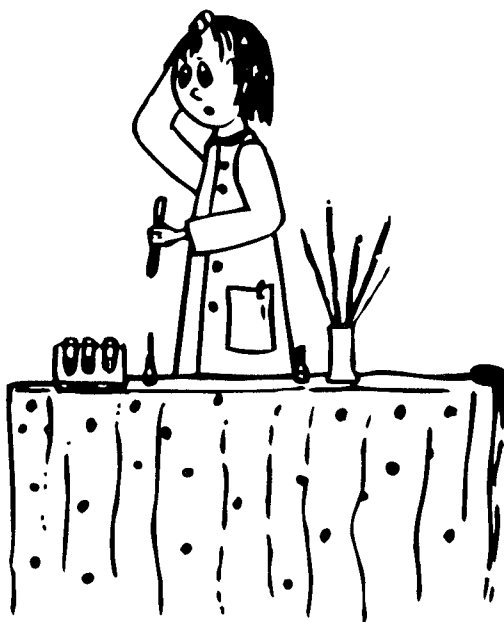
Список литературы включает в себя учебники, учебные пособия, монографии и справочники, которые были использованы при подготовке данного учебного пособия. Литература из приведенного списка может оказаться полезной при более глубоком изучении предмета.

Авторы выражают благодарность сотрудникам фармацевтического факультета Витебского государственного медицинского университета за помощь, оказанную при написании настоящего учебного пособия, за все критические замечания и пожелания, высказанные при его обсуждении, а также за предоставленные экспериментальные данные. Отдельная благодарность Анастасии Горбаченко за оригинальные рисунки, созданные для данной книги.

Авторы искренне признательны коллективам кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета и кафедры химии Белорусского государственного педагогического университета им. М. Танка, а также профессору С.М. Лещеву и доценту А.Л. Козыревской за ценные рекомендации и замечания, сделанные при рецензировании учебного пособия.

Глава 1

ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Аналитическая химия ... занимает среди всех приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей.

В. Оствальд

1.1. Предмет аналитической химии

Существуют различные определения понятия «аналитическая химия». Так, согласно определению, принятому в 1993 г. Федерацией европейских химических обществ, аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и во времени.

Аналитическая химия является одной из важнейших химических наук, имеет самостоятельные задачи и решает их разнообразными методами исследования (химическими, физическими, математическими). Задача аналитической химии состоит в разработке и совершенствовании ее методов, определении границ их применимости, оценке метрологических и других характеристик, разработке методик анализа конкретных объектов. Фундаментом аналитической химии служат основные законы естествознания (законы сохранения массы и постоянства состава вещества, закон действия масс, периодический закон Д.И. Менделеева и др.). В своем развитии аналитическая химия использует достижения таких наук, как математика, физика, а также общая, неорганическая, органическая, физическая и коллоидная химия.

Следует различать понятия «аналитическая химия» и «химический анализ». Если аналитическая химия — это наука, изучающая свойства и процессы превращения веществ при установлении их состава, то химический анализ представляет собой определение состава вещества при помощи известных и применяемых на практике методов.

Система, обеспечивающая конкретный анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией, называется *аналитической службой*. Аналитическая служба каждой отрасли национальной экономики имеет определенные особенности, поэтому различают такие прикладные виды химического анализа, как технический, сельскохозяйственный, фармацевтический, химико-токсикологический, биохимический, пищевой, санитарно-химический и др.

Основной задачей фармацевтической аналитической службы является контроль качества лекарственных средств. Такой контроль проводится в аналитических лабораториях химико-фармацевтических заводов, контрольно-аналитических лабораториях

(фармакопейный анализ) и в аптеках (контроль качества лекарственных средств аптечного приготовления). Определение лекарственных веществ может также проводиться в ходе судебно-химического и химико-токсикологического анализа. Объекты данных видов анализа чрезвычайно разнообразны: ими могут быть органы трупа, кровь, моча, остатки пищевых продуктов, вода, почва и др. Судебно-химические и химико-токсикологические исследования проводят в судебно-химических лабораториях Государственной службы медицинских судебных экспертиз, химико-токсикологических лабораториях центров по лечению отравлений.

1.2. Принцип, метод и методика анализа

Анализ представляет собой совокупность действий, направленных на получение информации о химическом составе объекта. Явление, используемое для получения аналитической информации, называется *принципом анализа*. Краткое изложение принципов, лежащих в основе анализа вещества (вне зависимости от определяемого компонента и анализируемого объекта), носит название *метода анализа*. Наконец, *методика анализа* — это подробное описание хода выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, обеспечивающее регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Новые методы анализа, в отличие от новых методик, появляются не столь уж часто. Так, за открытие и внедрение новых методов анализа ряд ученых был удостоен Нобелевской премии: Ф. Прегль (1923 г., изобретение метода микроанализа органических веществ); А.В.К. Тиселиус (1948 г., работы по электрофоретическому и адсорбционному анализу); А. Мартин и Р. Синг (1952 г., разработка метода распределительной хроматографии); Я. Гейровский (1959 г., изобретение и усовершенствование метода полярографического анализа); Р.С. Ялоу (1977 г., усовершенствование радиоиммунологических методов анализа пептидных гормонов) и др.

Несколько различных методов анализа могут быть основаны на одном и том же принципе. Например, один и тот же прин-

цип — реакция образования осадка AgCl при взаимодействии ионов Ag^+ и Cl^- — может лежать в основе как гравиметрического, так и титриметрического определения хлорид-ионов: в первом случае измеряют массу образующегося осадка, во втором — количество вещества ионов серебра, вступивших в реакцию. Естественно, один и тот же метод анализа может лежать в основе множества различных методик выполнения анализа.

Качественный и количественный состав интересующего нас объекта (*образца*) определяют путем анализа специально отобранной его части, именуемой *пробой*. Определяемые компоненты, входящие в состав пробы, называют *аналитами*. Среда, в которой находится аналит, носит название *матрицы*. Вещества, входящие в состав матрицы, могут оказывать влияние на результаты анализа («*матричный эффект*»). Методика анализа может включать в себя следующие основные этапы: отбор пробы, подготовка пробы (разложение пробы, разделение и концентрирование компонентов), получение и измерение аналитического сигнала, обработка и интерпретация результатов анализа. Конкретная методика анализа не обязательно должна включать в себя каждый из перечисленных выше этапов. Набор выполняемых операций зависит от сложности состава анализируемого образца, концентрации определяемого вещества, целей выполнения анализа, допустимой погрешности результата анализа, а также от того, какой метод анализа мы намерены использовать.

1.3. Виды анализа

В зависимости от цели различают качественный, количественный и структурный анализ. *Качественный анализ* предполагает обнаружение или идентификацию компонентов анализируемого образца. В процессе *количественного анализа* происходит определение концентраций или масс компонентов. Цель *структурного анализа* — установление химического и пространственного строения исследуемого соединения.

В табл. 1.1 приведена классификация видов анализа в зависимости от того, какие именно компоненты необходимо обнаружить или определить.

Таблица 1.1

**Классификация видов анализа в зависимости
от определяемого компонента**

Вид анализа	Определяемые компоненты
Изотопный	Отдельные изотопы
Элементный	Элементный состав соединения
Структурно-групповой (функциональный)	Функциональные группы
Вещественный	Определенные формы, в которых интересующий компонент присутствует в анализируемом объекте
Молекулярный	Индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определенной молекулярной массой
Фазовый	Отдельные фазы в неоднородном объекте

В табл. 1.2 показаны виды химического анализа в зависимости от массы или объема анализируемой пробы. В фармацевтической практике обычно имеют дело с полумикроанализом. Микрометоды применяют в химико-токсикологических, биохимических и фитохимических исследованиях, при анализе образцов с высокой радиоактивностью.

Таблица 1.2

**Классификация видов анализа в зависимости от массы
или объема анализируемой пробы (согласно IUPAC)**

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем пробы, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10-10^3$
Полумикроанализ	$0,01-0,1$	$10^{-1}-10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2}-1$
Субмикроанализ	$10^{-4}-10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

1.4. Методы аналитической химии

Методы аналитической химии можно условно разделить на методы пробоподготовки, разделения и концентрирования, обнаружения и количественного определения веществ. В качест-

венном и количественном анализе часто используются одни и те же методы, поэтому их можно рассматривать как методы определения. При этом один и тот же метод может применяться как для обнаружения, так и для количественного определения веществ. Например, при химико-токсикологическом исследовании биологических жидкостей голубая флуоресценция свидетельствует о наличии хинина, количество которого, в свою очередь, можно установить по интенсивности флуоресценции. Известны методы анализа, включающие в себя методы разделения и определения. Такие методы называют *гибридными*. Примером гибридных методов могут служить хроматографические методы анализа, сочетающие хроматографическое разделение и последующее определение разделенных веществ различными инструментальными методами. К гибридным методам относят также экстракционную фотометрию и экстракционную флуориметрию.

В зависимости от характера измеряемого свойства (природы процесса, лежащего в основе метода) или способа регистрации аналитического сигнала различают химические, физические и биологические методы анализа.

Химические методы анализа, называемые также «классическими», основаны на использовании химических реакций. К таким методам относят гравиметрию и титриметрию. Большинство гравиметрических определений основано на измерении массы мало-растворимого или газообразного продукта реакции. В рамках титриметрических методов определяют количество вещества реагента, взаимодействующего с определяемым веществом.

Физические методы анализа основаны на измерении с помощью специальных приборов физических свойств определяемых веществ: эти свойства изменяются при изменении содержания вещества в анализируемом объекте. Химические реакции в данных методах либо не используются вовсе, либо играют вспомогательную роль. К физическим методам относят спектроскопические, электрометрические (электрохимические), термометрические, радиометрические и др.

Существуют также методы анализа, называемые *физико-химическими*: они сочетают в себе черты химических и физических методов. При использовании таких методов с помощью специальных приборов измеряют физические свойства веществ, изменяющиеся в процессе протекания химической реакции. Например,

молекулярная абсорбционная спектроскопия — метод, основанный на измерении оптической плотности раствора вещества, является физическим методом. Если же измеряемая оптическая плотность изменяется в процессе химической реакции (фотометрическое титрование), то метод анализа становится физико-химическим. Граница между физическими и физико-химическими методами часто оказывается условной, поэтому более удобным является разделение всех методов анализа на химические («классические»), к которым относят гравиметрию и титриметрию, и инструментальные.

Биологические методы анализа основаны на применении живых организмов в качестве аналитических индикаторов. Примерами биологических методов анализа могут служить микробиологическое определение активности антибиотиков, обнаружение некоторых алкалоидов (никотина, атропина) с помощью фармакологических проб, выявление активности сердечных гликозидов на лягушках, кошках или голубях и т.д.

Выбор метода анализа зависит от химических свойств аналита и матрицы, а также от содержания определяемого компонента и целей проведения анализа. Так, инструментальные методы обладают — по сравнению с химическими — более высокой избирательностью и более низкой границей определяемых содержаний. В то же время химические методы характеризуются лучшей воспроизводимостью результатов анализа. Поэтому если содержание определяемого вещества в анализируемом объекте достаточно высоко и результат должен быть получен с высоким уровнем точности, как правило, анализ проводят химическими методами. Если же концентрация аналита в образце мала и решающим фактором является область определяемых содержаний методики, а не ее воспроизводимость, предпочтительнее использовать инструментальные методы анализа.

1.5. Основные этапы развития аналитической химии

Историки химической науки считают, что химический анализ известен с глубокой древности. Впервые анализ использовался для проверки качества материалов, из которых наиболее

важными были золото и серебро. Первые аналитические приборы (весы, ареометр) известны еще со времен Архимеда.

В 1654 г. английский ученый Р. Бойль впервые использовал термин «химический анализ».

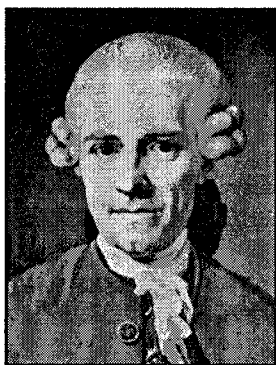


Бойль (Boyle) Роберт

(1627–1691)

Английский физик и химик. Родился в г. Лисморе (Ирландия). Получил образование в Итонском колледже и Женевской академии. Оказал значительное влияние на развитие физики и химии. Принято считать, что его работы положили начало химии как науке. Р. Бойль внес вклад и в развитие аналитической химии: предложил ряд аналитических реакций, заложил основы анализа «мокрым» путем, применил лакмус и другие растительные красители для обнаружения кислот и щелочей.

В середине XVIII в. создается систематический метод анализа, позволивший разделять элементы на определенные группы. Немалая заслуга в этом принадлежит шведскому химику Т. Бергману. Принято также считать, что именно Т. Бергман придал химическому анализу статус отдельного направления науки — аналитической химии.



Бергман (Bergman) Торнберн Улаф

(1735–1784)

Шведский химик и минералог. Окончил Уппсальский университет и работал в нем в течение всей жизни — вначале преподавателем физики и математики, а затем профессором химии. Был одним из наиболее авторитетных химиков своего времени в Европе. Предложил способы качественного и количественного анализа минералов, руд, минеральных вод. Разработал классификацию минералов, основанную на их химических свойствах. Внес значительный вклад в химию металлов.

XVIII в. был ознаменован установлением ряда основных законов химии: закона сохранения массы вещества (А.Л. Лавуазье, 1743–1794), закона постоянства состава (Ж.Л. Пруст, 1755–1826),

закона эквивалентов (И.В. Рихтер, 1762–1807). Закон сохранения массы вещества является теоретической основой количественного анализа. Английский химик Д. Дальтон (1766–1844) сформулировал основные положения атомно-молекулярного учения.

Работу по созданию систематического метода анализа завершил немецкий химик К.Р. Фрезениус (1818–1897), он же основал первый журнал по аналитической химии. В его схеме качественного анализа сероводород был главным реагентом для получения осадков с металлами. Благодаря трудам М.В. Ломоносова (1711–1765) и Т.Е. Ловица (1757–1804) возник микрокристаллоскопический анализ.

Первым известным методом количественного анализа была гравиметрия, с помощью которой определяли металлы, переводя их в элементное состояние, а позднее — в различные малорастворимые соединения. В XVII в. появились первые, очень трудоемкие, методики титриметрического определения веществ, основанные на кислотно-основных реакциях. Позже в титриметрии стали применяться окислительно-восстановительные и осадительные реакции. Значительная роль в создании титриметрических методов анализа принадлежит французским химикам А.А. Декруазилью (1751–1825), Ж.Л. Гей-Люссаку (1778–1850), а также немецкому ученому Ф. Мору (1806–1879). Большинство титриметрических методов было разработано в XIX в., и лишь некоторые из них (хлоридометрия, иодатометрия, комплексонометрия) появились в XX в.

В XVIII–XIX вв. были изданы руководства по химическому анализу. Первым учебником по аналитической химии считают книгу И.Ф. Геттлинга (1775–1809) «Совершенный химический пробирный кабинет» (Йена, 1790). Несколько позже В.А. Лампадиус (1772–1842) издает «Руководство по химическому анализу минеральных веществ» (1801). Методы разделения элементов впервые описал Г. Розе (1795–1864) в своем «Справочнике по аналитической химии» (1822). В 1871 г. в России Н.А. Меншуткин (1842–1907) издает учебник под названием «Аналитическая химия». Меншуткин создал две лучшие аналитические лаборатории в Петербурге — в университете и политехническом институте, он был также инициатором преподавания аналитической химии как самостоятельной учебной дисциплины.

Открытие в 1869 г. Д.И. Менделеевым (1834–1907) периодического закона стало историческим событием, оказавшим значительное влияние на развитие аналитической химии: аналитические свойства элементов начали связывать с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева.

С XIX в. в неорганическом анализе стали применять органические реагенты, хотя первым органическим реагентом можно считать экстракт дубильных орешков, предложенный Плинием Старшим (24–79) для идентификации железа. В 1879 г. немецкий химик И.П. Грисс (1829–1888) использовал смесь α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты для обнаружения нитрит-ионов. В 1905 г. русский ученый Л.А. Чугаев (1873–1922) применил диметилглиоксим для определения ионов никеля.

В конце XIX в. благодаря прогрессу физической химии начали интенсивно развиваться теоретические основы аналитической химии. В 1894 г. вышла книга немецкого ученого В.Ф. Оствальда (1853–1932) «Теоретическое обоснование аналитической химии». Работы В. Нернста (1864–1941) и Л.В. Писаржевского (1874–1938) обогатили аналитическую химию учением об окислительно-восстановительных потенциалах и позволили теоретически обосновать направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

В XX в. развиваются инструментальные методы анализа: кондуктометрия (1903), полярография (1923), кулонометрия (1938), атомно-абсорбционная спектроскопия (1950-е гг.) и др.

В начале XX в. русский ботаник М.С. Цвет (1872–1919) предложил способ хроматографического разделения близких по свойствам соединений. В последующие годы развиваются различные методы хроматографического анализа, в том числе тонкослойная хроматография (1938 г., Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер), жидкостная распределительная хроматография (1940 г., А. Мартин и Р. Синг), газовая хроматография (начало 1950-х гг., А. Мартин и А. Джеймс), высокоэффективная жидкостная хроматография (1960-е гг.).

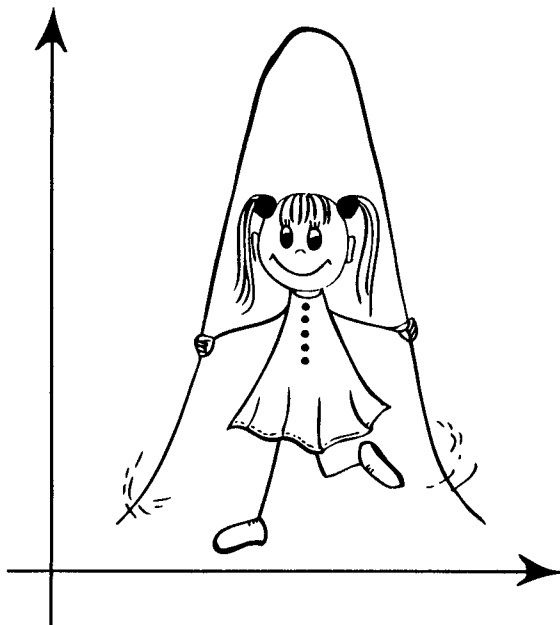
Значительный вклад в развитие аналитической химии внесли советские ученые: Н.А. Тананаев (1878–1959) — разработка метода капельного анализа неорганических веществ; И.П. Алимарин (1903–1989) — исследования в области аналитической

химии редких и рассеянных элементов, а также экстракции и хроматографии; А.К. Бабко (1905–1968), А.Т. Пилипенко (1914–1993), В.А. Назаренко (1908–1991) — изучение процессов комплексообразования в растворах, применение комплексных соединений в аналитической химии, работы в области фотометрического и люминесцентного анализа; Н.П. Комарь (1900–1980) — применение математических методов в развитии и преподавании аналитической химии; И.М. Коренман (1904–1988) — разработка теории и практики ультрамикрoанализа, исследование процессов осаждения и соосаждения, флотации и экстракции и применение их в аналитической химии, разработка радиационных и радиохимических методов анализа; К.Б. Яцимирский (1916–2005) — внедрение кинетических методов анализа (он был их основоположником), формулировка основных теоретических положений кинетических методов анализа; Л.М. Кульберг (1912–1955), Н.С. Полуэктов (1910–1986), В.И. Кузнецов (1909–1987), С.Б. Саввин (р. 1931) — создание и применение в аналитической химии высокочувствительных аналитических реагентов; А.П. Терентьев (1891–1970) — развитие элементного микроанализа; Ю.А. Золотов (р. 1934) — работы по экстракционному разделению и концентрированию, введение понятия «гибридные методы анализа»; Б.В. Львов (р. 1931) — создание атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией; Л.Н. Москвин (р. 1936) — разработка хроматомембранного метода разделения и концентрирования.

В развитие аналитической химии внесли заметный вклад и белорусские ученые: Г.Л. Старобинец (1910–2001) — изучение экстракционных процессов, термодинамики экстракции и экстракционного разделения; Е.М. Рахманько (р. 1945) — разработка и применение ионоселективных электродов в аналитической практике.

Глава 2

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА



Аналитик будущего — это наполовину химик, на четверть — специалист по автоматам-анализаторам и на оставшуюся четверть — специалист по математической статистике.

3. Поллер

2.1. Понятие о хемометрике

Аналитическая химия тесно связана с различными фундаментальными науками, в том числе и с математикой. В начале 1970-х гг. в результате попыток обобщить различные математические и статистические методы, которые могут понадобиться химику, появилась новая дисциплина, получившая название «хемометрика».

Хемометрика (хемометрия) — это химическая дисциплина, которая занимается применением математических и статистических методов для планирования и выбора оптимальных условий проведения химического эксперимента и аналитического измерения, а также получения максимума информации из химических данных.

Сам термин «хемометрика» был предложен в 1971 г. шведским ученым С. Волдом.

Аналитическая химия является самой широкой областью применения хемометрики. Действительно, методы хемометрики используются на всех основных этапах анализа вещества: она занимается такими вопросами, как статистическая обработка экспериментальных данных, обнаружение и разрешение сигналов, планирование эксперимента, контроль качества и управление процессом анализа вещества и др. Некоторые из них будут рассмотрены в данной главе.

2.2. Приближенные вычисления и значащие цифры

В аналитической химии, как и в любых точных науках, широко используются величины, получаемые экспериментальным путем. Некоторые из них могут быть известны абсолютно точно (например, число таблеток, взятых для анализа), другие (объем раствора, масса навески) — с некоторой неопределенностью. Простейшим способом описания неопределенности численной величины является понятие «значащие цифры».

Значащими называют все достоверные цифры, входящие в состав численной величины, а также первую следующую за ними недостоверную цифру. Так, в числе 103,2 — пусть оно показыва-

ет, например, объем раствора — четыре значащие цифры. Первые три — 1, 0 и 3 — достоверно известны, последняя (2) имеет некоторую недостоверность. Обычно «по умолчанию» недостоверность последней значащей цифры принимается равной ± 1 , поэтому указанную выше величину можно представить как $103,2 \pm 0,1$.

При определении количества значащих цифр, входящих в состав численной величины, используют следующие правила. Во-первых, положение запятой не влияет на число значащих цифр. Так, числа 1,032; 10,32; 103,2 и 1032 имеют одинаковое число значащих цифр — четыре. Во-вторых, нули, входящие в состав числа, могут быть как значимыми, так и незначимыми. Если нуль стоит в начале числа и определяет место десятичной запятой, то он незначим. Если нуль находится между другими значащими цифрами, то он значим. Например, число 0,005 имеет одну значащую цифру, а число 5,005 — четыре. Нули, стоящие в конце числа, могут быть как значимыми, так и незначимыми. Например, в числе 50,00 — четыре значащие цифры. Нули, стоящие после запятой, значимы (иначе их просто не было бы смысла указывать). В числе 50 может быть одна значащая цифра, если нуль указывает лишь порядок величины, или две, если это число может быть записано как 50 ± 1 . Для того, чтобы избежать проблем с определением числа значащих цифр, входящих в состав недостоверно известной величины, рекомендуется все используемые численные величины записывать в виде числа, все цифры которого значимы, умноженного на десять в некоторой степени. Например, $0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$; $0,050 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ и т.д.

При вычислениях с использованием экспериментально полученных величин следует помнить, что в результате расчетов «точность» не должна искусственно повышаться, так как она определяется тем, с какой погрешностью измерены исходные величины, входящие в расчетную формулу. Существует ряд правил, которые в большинстве случаев позволяют избежать ошибок при расчетах.

Сложение и вычитание. Перед проведением данных действий необходимо вначале все числа округлить до одинакового числа десятичных знаков (но не обязательно до одинакового числа значащих цифр!) — такого же, как у числа с минимальным числом десятичных знаков. Принцип округления: если первая цифра, следующая за округляемой, меньше 5, то округляемая цифра

остаётся неизменной, если больше 5, то округляемая цифра увеличивается на 1. Если же цифра, следующая за округляемой, точно равна 5, то четную округляемую цифру оставляют без изменений, а нечетную увеличивают на 1. Например, если необходимо провести округление до двух десятичных знаков, то число 10,5443 следует округлить до 10,54, число 10,5498 — до 10,55, а число 10,545 — до 10,54.

Основное правило сложения и вычитания таково: *сумма (или разность) должна содержать столько же десятичных знаков, сколько этих знаков содержится у числа с наименьшим их количеством*. Например, необходимо определить общую массу трех навесок. Пусть масса первой навески равна 10,2 г, второй 0,233 г, а третьей 1,03 г. Согласно указанному правилу,

$$10,2 + 0,233 + 1,03 = 10,2 + 0,2 + 1,0 = 11,4 \text{ г.}$$

Ответ 11,363 будет излишне «точным», его использовать нельзя.

Возможна и другая последовательность действий: вначале проводят сложение (вычитание) неокругленных чисел, а затем уже полученный ответ округляют до требуемого числа десятичных знаков.

При сложении или вычитании чисел, записанных в степенной форме, их вначале приводят к числу с наибольшим показателем степени, а затем поступают так же, как и в случае обычных чисел. Например:

$$1,03 \cdot 10^2 + 5,2 \cdot 10^3 = 0,103 \cdot 10^3 + 5,2 \cdot 10^3 = 5,3 \cdot 10^3.$$

Деление и умножение. Определение правильного числа значащих цифр, которое должно остаться в произведении или частном, представляет собой более сложную задачу по сравнению с определением числа значащих цифр в сумме или разности. Строгий подход предполагает сравнение относительных не Достоверностей исходных величин и получаемых результатов. В большинстве случаев, однако, можно ограничиться таким правилом: *результат деления или умножения должен иметь столько же значащих цифр (а не десятичных знаков!), сколько их содержится в наименее точно известном числе*. Например, если измеренная длина прямоугольника равна 103,2 см, а ширина 0,22 см, то площадь этой фигуры следует считать равной 23 см², а не 22,704 см².

Другие операции. При возведении в степень, равную n , относительная не Достоверность результата будет в n раз больше, чем

недостоверность исходной величины. При извлечении квадратного корня ($n = 1/2$) относительная недостоверность уменьшается в два раза, кубического ($n = 1/3$) — в три раза, поэтому можно, например, считать, что $\sqrt[3]{8,0} = 2,00$. При взятии десятичного логарифма недостоверность результата составляет примерно 0,43 от относительной недостоверности исходного числа, поэтому при логарифмировании число значащих цифр обычно увеличивают. При потенцировании (взятии антилогарифма) число значащих цифр уменьшают. Например:

$$\lg 0,01 \text{ (или } \lg 1 \cdot 10^{-2}) = -2,0; \quad 10^{-2,0} = 0,01 \text{ (или } 1 \cdot 10^{-2}).$$

2.3. Аналитический сигнал

Информацию о качественном и количественном составе анализируемого объекта химик-аналитик получает из аналитического сигнала.

Аналитический сигнал — среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента. Сам факт появления ожидаемого аналитического сигнала (например, осадка определенного цвета) является качественной характеристикой. На рис. 2.1 приведены некоторые примеры аналитического сигнала.

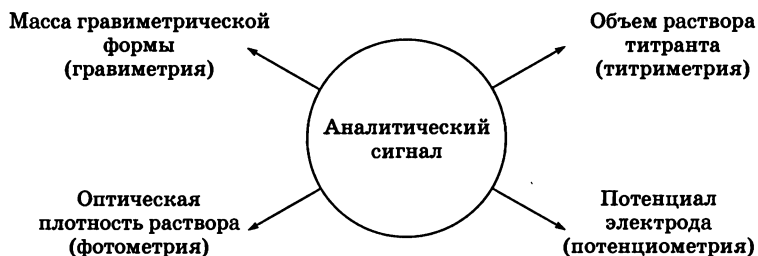


Рис. 2.1. Примеры аналитического сигнала

Аналитический сигнал складывается, как правило, из *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией концентрации определяемого компонента, и *аналитического сигнала*

фона, обусловленного наличием побочных компонентов, входящих в состав исследуемого объекта, или примесей в реактивах, а также «шумами», возникающими при работе аналитических приборов. Обычно сигнал фона учитывают посредством проведения контрольного опыта¹.

Единичное определение — это однократное выполнение всех последовательных операций, предусмотренных методикой анализа. Значение содержания вещества, найденное при единичном определении с указанием единицы измерения, называется результатом единичного определения.

Параллельные определения — это несколько единичных определений, проведенных в практически одинаковых условиях (при фиксированной градуировочной характеристике).

Средний результат параллельных определений называется *результатом анализа*.

В зависимости от способа расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала методы количественного анализа можно разделить на безэталонные (абсолютные) и эталонные (относительные). В случае *безэталонных методов* содержание интересующего нас вещества можно рассчитать непосредственно по величине аналитического сигнала. Таких методов немного: к ним относится, в частности, гравиметрический метод анализа, который предполагает расчет массы определяемого вещества по массе продукта реакции.

Большинство известных методов количественного анализа являются *эталонными*: для того чтобы определить неизвестную концентрацию определяемого вещества, величину аналитического сигнала сравнивают с величиной, полученной для стандартного образца (или стандартного вещества), т.е. эталона.

Стандартными образцами называют специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями. *Стандартные вещества* — это достаточно чистые и устойчивые вещества известного состава.

¹ Каких только названий не давали раньше контрольному опыту! Он был и слепым, и глухим, и холостым...

2.4. Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала

Существуют три основных метода расчета концентрации по величине аналитического сигнала: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

2.4.1. Метод градуировочного графика

При использовании метода градуировочного графика готовится серия стандартных растворов с разными концентрациями вещества, которые считаются точно известными. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала.

В некоторых случаях (например, в хроматографических методах анализа или атомно-эмиссионной спектроскопии) для получения градуировочных графиков используют *внутренние стандарты* — компоненты, содержание которых как во всех пробах, используемых для построения градуировочного графика, так и в анализируемой пробе одинаково (они могут содержаться в исходной пробе изначально или специально в нее добавляться). В качестве аналитического сигнала в случае применения внутреннего стандарта используют отношение сигналов, обусловленных определяемым веществом и внутренним стандартом ($y/y_{\text{вс}}$).

Обычно для расчетов используют линейную зависимость величины аналитического сигнала от концентрации, хотя метод градуировочного графика может быть использован и в случае нелинейных зависимостей. Пример линейного градуировочного графика приведен на рис. 2.2.

Линейная градуировочная зависимость описывается уравнением (2.1), если полученная прямая не проходит через начало координат, и уравнением (2.2), если проходит:

$$y = a + bx; \quad (2.1)$$

$$y = bx. \quad (2.2)$$

Коэффициент b (угловой коэффициент, *slope*) характеризует угол наклона градуировочного графика (коэффициент чувствительности — S), а свободный член a (*intercept*) — величину сигнала

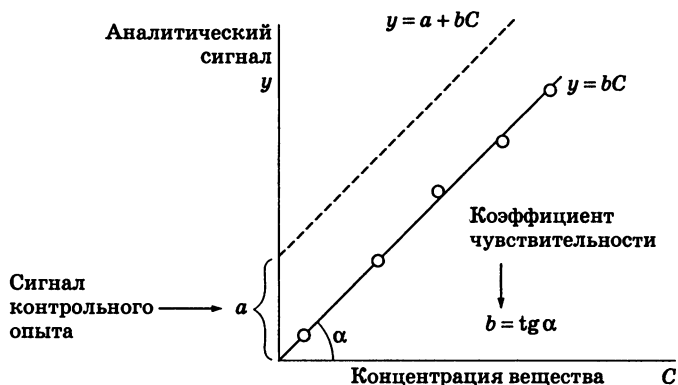


Рис. 2.2. Линейный градуировочный график и его основные характеристики

контрольного опыта. Лучше, если величина a статистически неотличима от 0, т.е. градуировочная зависимость описывается уравнением (2.2).

Уравнения (2.1) и (2.2) можно получить методом наименьших квадратов: коэффициенты a и b должны быть такими, чтобы сумма квадратов отклонений реальных значений от рассчитанных по полученному уравнению была минимальной. Согласно методу наименьших квадратов, коэффициенты b и a рассчитываются по формулам (2.3) и (2.4) соответственно. Если же градуировочная зависимость описывается уравнением (2.2), то для расчета ее углового коэффициента используется формула (2.5):

$$b = \frac{\sum xy - n\bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2}; \quad (2.3)$$

$$a = \frac{\sum y - b\sum x}{n}; \quad (2.4)$$

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2}. \quad (2.5)$$

Полученное уравнение градуировочного графика может быть использовано для расчета неизвестной концентрации определяемого вещества по величине аналитического сигнала.

«Качество» полученного градуировочного графика может быть охарактеризовано коэффициентом корреляции (r). Чем ближе

значение этого коэффициента к 1, тем меньше разброс точек относительно полученной прямой. Для практических целей рекомендуется использовать градуировочные графики с $r \geq 0,99$. Градуировочный график желательно строить в таком интервале, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину, так как погрешность при этом будет минимальной.

Рассмотрим пример расчета концентрации вещества методом градуировочного графика.

Пример 2.1. При измерении оптической плотности (A) растворов с известной концентрацией растворенного вещества (C) были получены следующие значения:

C , мкг/мл	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00
A	0,125	0,350	0,570	0,795	1,010

Определите концентрацию вещества в растворе, оптическая плотность которого равна 0,500.

Решение

Зависимость оптической плотности растворов от концентрации вещества для рассматриваемого случая показана на рис. 2.3.

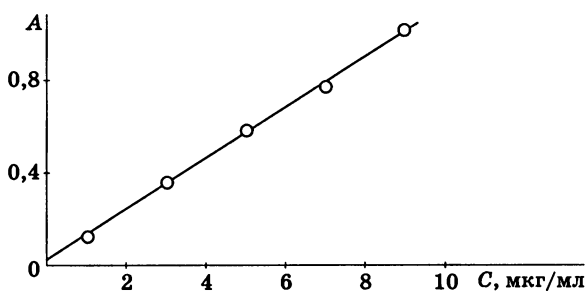


Рис. 2.3. Градуировочный график для примера 2.1

Уравнение градуировочного графика, полученное методом наименьших квадратов, имеет следующий вид:

$$A = 0,111C + 0,15 \quad (r = 0,999).$$

Для расчетов удобнее использовать обратное уравнение градуировочного графика, характеризующее зависимость C от A . В рассматриваемом случае

$$C = 9,03A - 0,15.$$

Следовательно, концентрация вещества в растворе составляет 4,37 мкг/мл.

2.4.2. Метод стандартов (стандартных растворов)

Используя *метод одного стандарта*, вначале измеряют величину аналитического сигнала ($y_{ст}$) для раствора с известной концентрацией вещества ($C_{ст}$). Затем измеряют величину аналитического сигнала (y_x) для раствора с неизвестной концентрацией вещества (C_x). Расчет проводят по формуле

$$C_x = C_{ст} \frac{y_x}{y_{ст}}. \quad (2.6)$$

Такой способ расчета можно использовать в том случае, если зависимость аналитического сигнала от концентрации описывается уравнением, не содержащим свободного члена, т.е. уравнением (2.2). Кроме того, концентрация вещества в стандартном растворе должна быть такой, чтобы величины аналитических сигналов, полученных при использовании стандартного раствора и раствора с неизвестной концентрацией вещества, были как можно ближе друг к другу.

Пусть оптическая плотность и концентрация некоторого вещества связаны между собой уравнением $A = 0,200C + 0,100$. В выбранном стандартном растворе концентрация вещества составляет 5,00 мкг/мл, а оптическая плотность данного раствора равна 1,100. Раствор с неизвестной концентрацией имеет оптическую плотность 0,300. При расчете по методу градуировочного графика неизвестная концентрация вещества будет равна 1,00 мкг/мл, а при расчете с использованием одного стандартного раствора — 1,36 мкг/мл. Это свидетельствует о том, что концентрация вещества в стандартном растворе выбрана неверно. Для определения концентрации следовало бы взять такой стандартный раствор, оптическая плотность которого близка к 0,3.

Если зависимость аналитического сигнала от концентрации вещества описывается уравнением (2.1), то предпочтительнее использовать не метод одного стандарта, а *метод двух стандартов (метод ограничивающих растворов)*. При таком методе измеряют величины аналитических сигналов для стандартных растворов с двумя разными концентрациями вещества, одна из которых (C_1) меньше предполагаемой неизвестной концентрации (C_x), а вторая (C_2) — больше. Неизвестную концентрацию рассчитывают по формулам

$$C_x = \frac{C_2(y_x - y_1) + C_1(y_2 - y_x)}{y_2 - y_1} \quad \text{или} \quad C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(y_x - y_1)}{y_2 - y_1}. \quad (2.7)$$

Вернемся к случаю, описанному выше. Предположим, что мы выбрали для определения неизвестной концентрации вещества два стандартных раствора: концентрация вещества в первом из них равна 0,50 мкг/мл, а во втором — 1,50 мкг/мл. Оптические плотности указанных растворов составляют 0,200 и 0,400 соответственно. Неизвестная концентрация определяемого вещества равна:

$$C_x = \frac{1,50 \cdot (0,300 - 0,200) + 0,50 \cdot (0,400 - 0,300)}{0,400 - 0,200} = 1,00 \text{ мкг/мл.}$$

2.4.3. Метод добавок

Метод добавок обычно используется при анализе сложных матриц, когда матричные компоненты оказывают влияние на величину аналитического сигнала и невозможно точно скопировать матричный состав образца.

Существуют несколько разновидностей этого метода. При использовании *расчетного метода добавок* вначале измеряют величину аналитического сигнала для пробы с неизвестной концентрацией вещества (y_x). Затем к данной пробе добавляют некоторое точное количество определяемого вещества (стандарта) и снова измеряют величину аналитического сигнала ($y_{\text{доб}}$). Концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{y_x}{y_{\text{доб}} - y_x}. \quad (2.8)$$

Если необходимо учесть разбавление раствора, то для расчета концентрации вещества используют формулу

$$C_x = \frac{C_{\text{доб}} V_{\text{доб}} y_x}{(V_{\text{доб}} + V_x) y_{\text{доб}} - V_x y_x} \quad (2.9)$$

Пример 2.2. Исходный раствор с неизвестной концентрацией вещества имел оптическую плотность 0,200. После того как к 10,0 мл этого раствора добавили 5,0 мл раствора с концентрацией этого же вещества 2,0 мкг/мл, оптическая плотность раствора стала равной 0,400. Определите концентрацию вещества в исходном растворе.

Решение

Для расчета используем формулу (2.9):

$$C_x = \frac{2,0 \cdot 5,0 \cdot 0,200}{(5,0 + 10,0) \cdot 0,400 - 10,0 \cdot 0,200} = 0,50 \text{ мкг/мл.}$$

При использовании графического метода добавок (рис. 2.4) берут несколько одинаковых порций (аликвот) анализируемой пробы, причем в одну из них добавку не вносят, а в остальные добавляют различные точные количества определяемого компонента. Для каждой аликвоты измеряют величину аналитического сигнала. Затем строят график, характеризующий линейную зависимость величины полученного сигнала от концентрации добавки, и экстраполируют его до пересечения с осью абсцисс. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси абсцисс, равен неизвестной концентрации определяемого вещества.

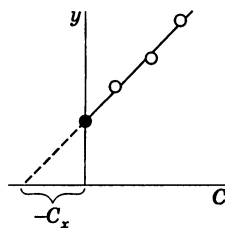


Рис. 2.4. Графический метод добавок

Следует отметить, что формулы (2.8) и (2.9), используемые в методе добавок, а также рассмотренный вариант графического метода не учитывают сигнал фона, т.е. считается, что зависимость описывается уравнением (2.2). Метод стандартных растворов и метод добавок могут быть использованы лишь в том случае, если градуировочная функция является линейной.

2.5. Неопределенность и погрешности измерений

Результат анализа не может быть абсолютно точным и всегда содержит некоторую долю недостоверности. Это связано с особенностью функционирования приборов, несовершенством работы химика-аналитика при проведении отдельных операций, влиянием посторонних веществ, присутствующих в матрице и реактивах, а также с другими причинами. В настоящее время существуют два подхода к описанию достоверности результатов измерений. Первый из них, традиционный, предполагает использование понятия «погрешность». Вторым подходом связан с применением понятия «неопределенность измерения»¹.

Погрешность результата — это разность между данным результатом и истинным значением измеряемой величины (абсолютная погрешность) либо отношение этой разности к истинному значению измеряемой величины (относительная погрешность).

Истинное значение измеряемой величины — идеальная величина, которой можно достичь, если устранены все источники погрешностей измерения и выбрана вся генеральная совокупность.

Неопределенность измерения — параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений (например, ширина доверительного интервала, стандартное отклонение), которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

Неопределенность измерения и погрешность измерения — разные понятия. Погрешность является идеализированным понятием, ее нельзя знать точно. Погрешности как таковой в каждом опыте соответствует единственное значение, неопределенность же выражается в виде некоторого интервала. Результат измерения может быть, например, очень близок к истинному значению измеряемой величины, т.е. иметь очень малую погрешность. Однако это не исключает того, что его неопределенность окажется

¹ «Неопределенность измерения» является относительно новым понятием. Оно появилось в метрологии около 20 лет назад. В 1993 г. был создан первый международный стандарт по ее оценке. В 2002 г. данная характеристика была законодательно закреплена в Республике Беларусь.

большой, так как химик-аналитик может быть не уверен в том, насколько результат анализа близок к истинному значению измеряемой величины.

В зависимости от причины их возникновения все погрешности можно разделить на три вида: систематические, случайные и грубые (промахи). Для наглядности на рис. 2.5 показано, как бы выглядела мишень при наличии в результатах стрельбы различных видов погрешностей.

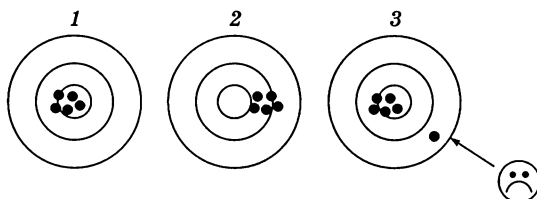


Рис. 2.5. Примеры случайной (1), систематической (2) и грубой (3) погрешностей

Систематической называется погрешность, которая в ходе измерения одной и той же величины остается постоянной или изменяется закономерным образом. Систематическая погрешность обусловлена постоянно действующей причиной и оказывает от опыта к опыту постоянное влияние на результаты анализа, завышая либо занижая их.

К возникновению систематической погрешности могут приводить следующие основные причины:

- методические (погрешность отбора пробы, погрешность разделения и концентрирования, пренебрежение сигналом контрольного опыта, неполное промывание осадка при гравиметрическом определении, индикаторные погрешности в титриметрии и т.д.);
- реактивные (использование недостаточно чистых реактивов);
- инструментальные (неправильная градуировка прибора);
- индивидуальные (специфика работы конкретного химика-аналитика, например, вследствие индивидуальных особенностей зрения).

Случайной называют погрешность, причина которой неизвестна, а величина изменяется от опыта к опыту случайным образом.

Случайные погрешности являются случайными величинами и подчиняются законам математической статистики.

Грубые погрешности (промахи) — это погрешности, резко искажающие результат анализа, делающие его недостоверным, либо величине значительно отличающимся от ожидаемого. Причина грубых погрешностей — неправильная работа химика-аналитика.

2.6. Некоторые положения математической статистики, используемые в аналитической химии

Как уже отмечалось выше, погрешность измерения является случайной величиной.

Случайной величиной называется измеряемая по ходу опыта численная характеристика, принимающая одно и только одно возможное и неизвестное заранее значение вследствие воздействия различных факторов, которые не могут быть заранее учтены.

Случайные величины бывают дискретными и непрерывными. *Дискретной* называют случайную величину, множество возможных значений которой конечно либо счетно (т.е. может быть пронумеровано натуральными числами). *Непрерывной* называют случайную величину, которая может принимать все значения из некоторого конечного или бесконечного интервала. Большинство случайных величин, с которыми химик-аналитик сталкивается на практике, являются непрерывными.

Для того чтобы математически описать случайную величину, необходимо указать множество ее значений и соответствующее случайной величине распределение вероятностей для этого множества (таблично, аналитически или графически).

Функцией распределения случайной величины называется функция, описываемая следующим уравнением:

$$F(x) = P(X \leq x), \quad (2.10)$$

где $P(X \leq x)$ — вероятность того, что случайная величина X примет любое значение, которое меньше или равно x .

Функция $f(x)$ называется *плотностью вероятности непрерывной случайной величины*, если для любых чисел a и b ($b > a$) выполняется равенство (2.11):

$$P(a < X < b) = \int_a^b f(x)dx. \quad (2.11)$$

Плотность вероятности и функция распределения связаны между собой уравнениями

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x)dx; \quad (2.12)$$

$$f(x) = F'(x). \quad (2.13)$$

Явления, носящие случайный характер, так же, как и закономерные явления, подчиняются определенным законам. Эти законы, в отличие от обычных математических зависимостей, носят вероятностный характер. С их помощью можно определить вероятность того, что случайная величина примет интересующее нас значение. Распределения вероятностей случайных величин могут быть как дискретными, так и непрерывными. Наиболее важным непрерывным распределением вероятностей, используемым в аналитической химии, является *нормальное распределение*. В большинстве случаев результаты анализа (если это, конечно, не подсчет каких-то дискретных единиц) подчиняются именно этому типу распределения. Классическими примерами одномерного нормального распределения¹ могут служить идеальный хроматографический пик или полоса поглощения в электронном спектре.

Плотность вероятности нормально распределенной случайной величины описывается формулой (2.14):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.14)$$

Графики плотности вероятности нормального распределения и функции нормального распределения показаны на рис. 2.6.

¹ Нормальное распределение называют распределением Гаусса в честь великого немецкого математика К.Ф. Гаусса (*Gauss*) (1777–1855). Он является также автором метода наименьших квадратов.

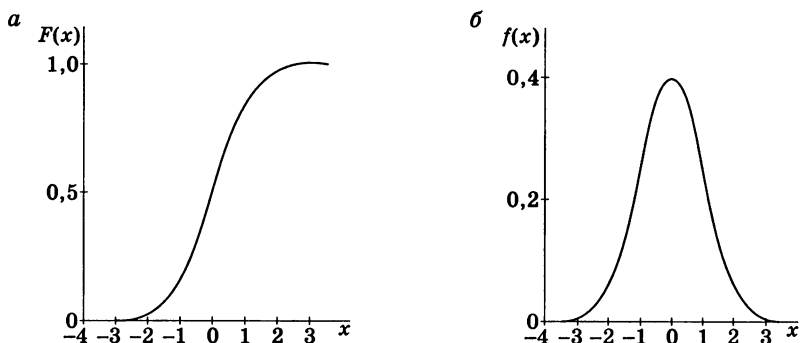


Рис. 2.6. Графики функции (а) и плотности вероятности (б) стандартного нормального распределения

Любое нормальное распределение описывается двумя параметрами: параметр a по смыслу является математическим ожиданием случайной величины; параметр σ , будучи возведенным в квадрат, равен дисперсии случайной величины:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.15)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - a)^2}{n}. \quad (2.16)$$

Параметр a характеризует положение графика функции $F(x)$ относительно числовой оси. При увеличении a график смещается вправо, при уменьшении — влево. Параметр σ ($\sigma > 0$) характеризует растяжение (сжатие) графика. Нормальное распределение с $a = 0$ и $\sigma = 1$ называется *стандартным нормальным распределением*.

На рис. 2.7 показана вероятность попадания значений нормально распределенной случайной величины в интервал «*математическое ожидание \pm разное число величины σ* ».

Вероятность попадания значений нормально распределенной случайной величины в интервал $a \pm 3\sigma$ составляет 99,73 %, т.е. практически все значения нормально распределенной случайной величины находятся в этом интервале. Это свойство нормального распределения называется «*правилом 3σ* ».

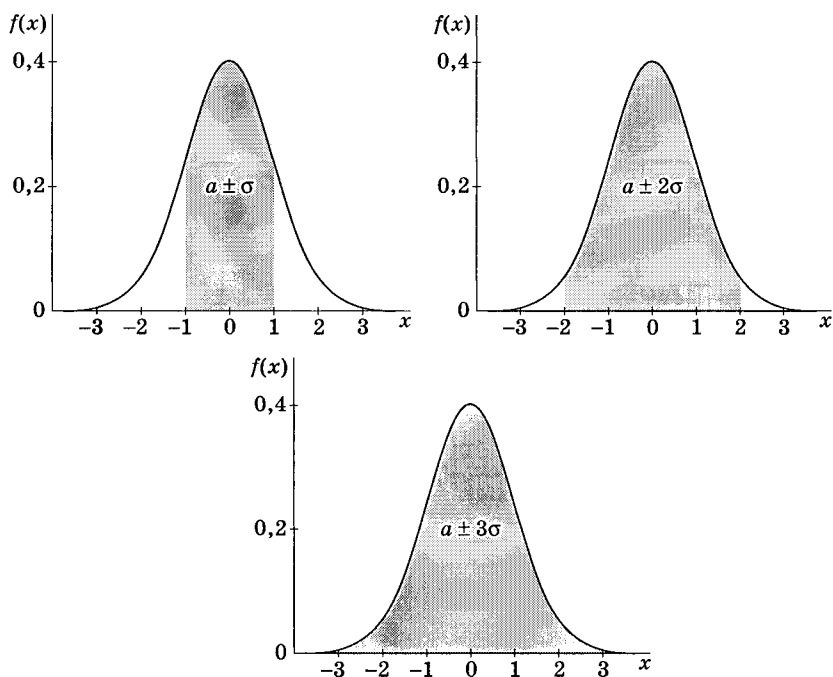


Рис. 2.7. Вероятность попадания значений нормально распределенной случайной величины в интервалы « $a \pm$ различное число σ » ($a = 0$, $\sigma = 1$)

Для характеристики случайной величины на практике пользуются выборкой. *Выборкой* называют последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин. Обозначим результат анализа как случайную величину X . Проведем в неизменных условиях некоторое количество параллельных анализов одного и того же объекта. У нас получится ряд независимых одинаково распределенных случайных величин $x_1, x_2 \dots x_n$, например, значений аналитического сигнала. Данный ряд будет представлять собой выборку, при помощи которой можно будет оценить функцию распределения и другие характеристики случайной величины X . Выборка, пронумерованная в порядке возрастания, т.е. $x_1, x_2 \dots x_n$, носит название *вариационного ряда*. При этом сами значения x называют *вариантами*, а n — *объемом выборки*. В табл. 2.1 приведены основные характеристики, используемые для описания выборки.

Таблица 2.1

Основные характеристики, используемые для описания выборки

Характеристика	Определение понятия	Расчетная формула
Выборочное среднее	Сумма всех значений серии наблюдений, деленная на число наблюдений	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Выборочная дисперсия (исправленная)	Сумма квадратов отклонений, деленная на число степеней свободы ($f = n - 1$), т.е. число переменных, которые могут быть использованы произвольно при характеристике данной выборки	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$
Выборочное стандартное отклонение	Положительный квадратный корень из значения выборочной дисперсии	$S = \sqrt{S^2}$
Стандартное отклонение выборочного среднего	Отношение выборочного стандартного отклонения к положительному квадратному корню из числа наблюдений	$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$
Относительное стандартное отклонение	Отношение выборочного стандартного отклонения к выборочному среднему	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$

Для характеристики выборок малых объемов, взятых из нормально распределенных генеральных совокупностей, используют *распределение Стьюдента* (t -распределение)¹.

Пусть некоторая случайная величина имеет нормальное распределение вероятностей. Для оценки этой случайной величины воспользуемся выборкой объемом n . Чем меньше число степеней свободы ($n - 1$), тем в большей степени выборочные характеристики будут отличаться от характеристик случайной величины. Введем новую случайную величину (2.17):

$$t = \frac{\bar{x} - a}{S/\sqrt{n}} \quad \left(\text{или } t = \frac{\bar{x} - a}{S_{\bar{x}}} \right). \quad (2.17)$$

¹ Данное распределение было предложено в 1908 г. английским химиком У. Госсетом (*Gosset*) (1876–1937), работавшим в пивоваренной промышленности: он публиковал свои работы под псевдонимом *Student* (Студент).

Распределение этой случайной величины называется распределением Стьюдента (рис. 2.8). Распределением Стьюдента пользуются для характеристики нормально распределенных выборок малых объемов ($n < 30$). Такое распределение зависит только от объема выборки: на него не влияют неизвестные параметры μ и σ . При $n \rightarrow \infty$ распределение Стьюдента превращается в стандартное нормальное распределение.

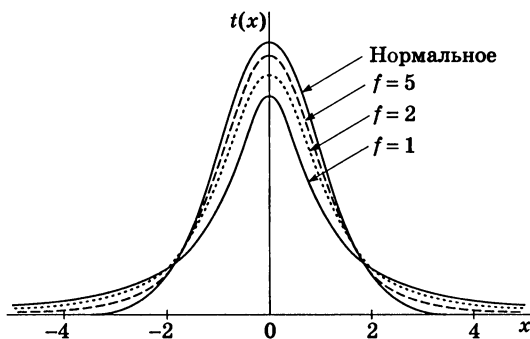


Рис. 2.8. Функция плотности вероятности распределения Стьюдента с различным числом степеней свободы ($f = n - 1$)

Распределение Стьюдента можно использовать для расчета *доверительного интервала* выборочного среднего (в том случае, если выборка имеет нормальное распределение). Доверительным называется интервал, вероятность попадания значений случайной величины в который равна принятой доверительной вероятности $1 - \alpha$, где α — уровень значимости (в аналитической практике чаще всего $\alpha = 0,05$):

$$P\left(-t(1-\alpha; f) < \frac{\bar{x} - a}{S_{\bar{x}}} < +t(1-\alpha; f)\right) = 1 - \alpha.$$

Следовательно, неизвестное математическое ожидание с вероятностью $1 - \alpha$ попадет в такой интервал:

$$\left[\bar{x} - t(1-\alpha; f)S_{\bar{x}}; \bar{x} + t(1-\alpha; f)S_{\bar{x}}\right].$$

Значения t для различных f и α приведены в табл. 2.2. Например, если $\alpha = 0,05$ и $f = 5$, то доверительный интервал для выборочного среднего равен $\pm 2,57S_{\bar{x}}$.

Таблица 2.2

Коэффициенты t распределения Стьюдента

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,97	9,93
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,75	2,13	2,60	2,95
20	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
60	1,67	2,00	2,39	2,66
∞	1,66	1,96	2,33	2,58

2.7. Пример статистической обработки результатов измерений. Исключение промахов

Процесс анализа включает несколько стадий. Каждая из них вносит свой вклад в неопределенность окончательного результата. Мы рассмотрим лишь простейший вариант статистической обработки последней стадии анализа — измерения аналитического сигнала, используя пример 2.3.

Пример 2.3. При определении массы аскорбиновой кислоты в таблетках титриметрическим методом получены следующие результаты параллельных определений (мг в расчете на среднюю массу

одной таблетки): 49,6; 49,9; 49,5; 44,3; 50,2; 49,9. Рассчитайте границы доверительного интервала (доверительная вероятность 95 %) и относительное стандартное отклонение результата анализа.

Решение

Перед началом статистической обработки необходимо проверить, не содержат ли полученные результаты грубых погрешностей. Измерения, в которых обнаружены такие погрешности, должны быть исключены: их нельзя использовать при дальнейшей статистической обработке результатов. Существуют несколько способов исключения грубых погрешностей. Для исключения промахов при работе с выборками малого объема можно воспользоваться величиной *Q*-критерия (тест Диксона). Для выборок больших объемов можно использовать, например, «правило 3S»: если значение отличается от среднего более чем на 3 стандартных отклонения, то его можно считать промахом.

Экспериментальное значение *Q*-критерия (при $n = 3 \div 7$) рассчитывают по формулам

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (2.18)$$

или

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (2.19)$$

Формула (2.18) используется в том случае, если подозрительным является самый маленький представитель выборки, а формула (2.19) — если самый большой. Разность $x_n - x_1$, находящаяся в знаменателе обеих формул, называется *выборочным размахом*.

Полученное значение сравнивают с критической величиной для *Q*-критерия (табл. 2.3). Если оно превышает последнюю, то проверяемый результат является промахом и его необходимо исключить из дальнейших расчетов.

Преобразуем выборку, приведенную в примере 2.3, в вариационный ряд: 44,3; 49,5; 49,6; 49,8; 49,9; 50,2. Наименьший представитель данного ряда существенно отличается от остальных и вполне может оказаться промахом. Рассчитаем для него величину *Q*:

$$\frac{49,5 - 44,3}{50,2 - 44,3} = 0,88.$$

Таблица 2.3

Критические значения Q

n	Числовые значения для Q при степени риска α		
	0,10	0,05	0,01
3	0,87	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64

Для $n = 6$ и $\alpha = 0,05$ $Q_{\text{крит}} = 0,56$. Следовательно, результат «44,3» действительно является промахом и его необходимо исключить.

При обработке оставшихся данных с помощью формул, представленных в табл. 2.1, получены следующие результаты:

$$\bar{x} = 49,8; S^2 = 7,50 \cdot 10^{-2}; S = 2,74 \cdot 10^{-1};$$

$$S_{\bar{x}} = 1,23 \cdot 10^{-1}; S_r = 5,50 \cdot 10^{-3}; \Delta \bar{x}(a = 0,05) = \pm 0,3.$$

Таким образом, $\bar{m} = (49,8 \pm 0,3)$ мг.

Обратите внимание на то, что окончательное среднее значение содержит столько же значащих цифр (3), сколько их присутствует в исходных данных. Величина, характеризующая доверительный интервал среднего, имеет столько же десятичных знаков (2), сколько и само среднее.

2.8. Основные характеристики методики анализа

Как уже отмечалось в главе 1, каждая методика анализа имеет свое предназначение и определенные возможности. Требования, предъявляемые к той или иной методике, зависят от характера

анализируемого объекта и информации, которую необходимо получить в результате проведения анализа. Например, при определении микроколичеств токсического вещества в биологической жидкости или ткани основным критерием выбора методики является возможность определения очень малых содержаний вещества на фоне больших количеств побочных компонентов. Напротив, при анализе фармацевтической субстанции, в которой содержание основного компонента приближается к 100 % и которая будет затем использоваться для приготовления лекарственных средств, на первый план выходит возможность получать с помощью выбранной методики анализа результаты, характеризующиеся как можно меньшей неопределенностью. Подобно законопослушному гражданину, каждая известная методика анализа имеет свои «анкетные данные». Важнейшими характеристиками методики анализа являются воспроизводимость и правильность, предел обнаружения, границы определяемых содержаний и чувствительность.

Подтверждение обоснованности выбора методики анализа для определенных целей называется *валидацией* данной методики.

2.8.1. Воспроизводимость (прецизионность)

Воспроизводимость (precision) характеризует степень близости друг к другу независимых результатов измерений при оговоренных условиях.

В рамках понятия «воспроизводимость» иногда выделяют две характеристики: сходимость и повторяемость. *Сходимость (repeatability)* — это степень согласованности независимых результатов, полученных при использовании одного и того же метода или идентичного анализируемого материала в одинаковых условиях (один и тот же исполнитель, прибор, лаборатория, незначительные временные интервалы между измерениями). *Повторяемость (reproducibility)* — это степень согласованности независимых результатов, полученных при использовании одного и того же метода или идентичного анализируемого материала, но при различных условиях (разные исполнители, разные приборы, разные лаборатории и (или) спустя разные интервалы времени).

Количественно воспроизводимость удобнее всего описывать с помощью относительного стандартного отклонения: чем больше величина S_r , тем воспроизводимость хуже.

Иногда необходимо сравнить воспроизводимость двух результатов анализа (например, полученных разными методами, в разных лабораториях и т.д.). Для этого используют процедуру, называемую в математической статистике *проверкой статистической гипотезы*.

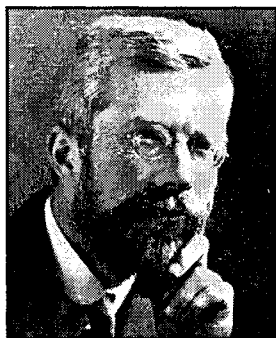
Статистической называется гипотеза о виде неизвестного распределения или о параметрах известных распределений. *Нулевой* (основной) — H_0 — называется выдвинутая гипотеза. *Конкурирующей* (альтернативной) — H_1 — называется гипотеза, которая противоречит нулевой. Случайная величина, используемая для проверки нулевой гипотезы, называется *статистическим критерием*. Сущность проверки статистической гипотезы заключается в следующем: если вычисленное значение статистического критерия принадлежит критической области, то нулевую гипотезу отвергают; если оно принадлежит области принятия решения, то нулевую гипотезу принимают. Точки, отделяющие критическую область от области принятия решения, называются *критическими*.

Для сравнения воспроизводимости результатов двух серий анализа используют *F-критерий* (критерий Фишера). Экспериментальное значение *F*-критерия рассчитывают по уравнению:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad (2.20)$$

где $S_1^2 > S_2^2$. Индекс «1» относится к большей дисперсии, а индекс «2» — к меньшей. Значение *F* всегда должно быть больше единицы.

Полученное значение сравнивают с критическим (см. табл. 2.4) при выбранных уровне значимости (обычно 0,05 или 0,01) и числе степеней свободы (f_1, f_2). Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$, то считается, что дисперсии средних результатов двух серий анализа отличаются незначимо.



Фишер (Fisher) Роналд Эйлмер

(1890–1962)

Английский статистик и генетик. Работал в Лондонском и Кембриджском университетах. Один из основоположников теории проверки гипотез и планирования эксперимента.

Таблица 2.4

Критические значения F ($\alpha = 0,05$)

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	8	10	20	∞
1	161	200	216	225	230	234	239	242	248	254
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,44	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,66	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,80	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,56	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,87	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,44	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,15	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	2,93	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,77	2,54
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,33	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,12	1,84
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,07	1,84	1,51
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,83	1,57	1,00

Пример 2.4. При титриметрическом определении массы аскорбиновой кислоты в таблетках одной и той же серии в лаборатории № 1 были получены результаты: $\bar{x}_1 = 49,8$ (мг); $S_1^2 = 7,50 \cdot 10^{-2}$; в лаборатории № 2: $\bar{x}_2 = 49,5$ (мг); $S_2^2 = 1,73 \cdot 10^{-1}$. Определите, различаются ли полученные данные по воспроизводимости, если в каждой лаборатории было проведено по 5 параллельных измерений.

Решение

Рассчитаем экспериментальное значение F -критерия:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{1,73 \cdot 10^{-1}}{7,50 \cdot 10^{-2}} = 2,31.$$

Теперь обратимся к табл. 2.4. По горизонтали найдем число степеней свободы (f_1) для большей дисперсии, а по вертикали — для меньшей (f_2). Требуемое значение F будет находиться в столбце, соответствующем f_1 , и строке, соответствующей f_2 . Для рассматриваемого примера $f_1 = f_2 = 4$; $F_{\text{крит}}(0,05; 4; 4) = 6,39$. Поскольку $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$, полученные результаты имеют одинаковую воспроизводимость.

2.8.2. Правильность

Правильность (accuracy) означает отсутствие систематического смещения результатов относительно действительного значения, иными словами, отсутствие систематической погрешности. Правильность, в отличие от воспроизводимости, является качественной характеристикой: результат анализа может быть либо правильным, либо неправильным.

При описании результата анализа используют также такую характеристику, как «точность», которая сочетает в себе понятия «правильность» и «воспроизводимость». Результат считается точным, если он является правильным и имеет хорошую воспроизводимость.

Для проверки правильности используют следующие приемы:

- варьирование величины пробы;
- способ «введено — найдено»;

□ анализ образца различными методами: метод, выбранный для сравнения, должен быть независимым (иметь другой принцип) и давать заведомо правильные результаты;

□ анализ стандартных образцов.

При проверке правильности результатов анализа приходится сравнивать средние результаты, полученные исследуемым и стандартными методами. Если установлено, что отличия между дисперсиями статистически незначимы, это можно сделать следующим образом.

Вначале рассчитывают средневзвешенное значение дисперсии:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}. \quad (2.21)$$

Затем рассчитывают экспериментальное значение *t*-критерия:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (2.22)$$

Если число параллельных измерений в каждой серии одинаково, то формулы (2.21) и (2.22) значительно упрощаются:

$$\bar{S}^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2}; \quad (2.23)$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n}{2}}. \quad (2.24)$$

Полученное значение *t* сравнивают с критическим значением *t* для выбранного уровня значимости и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$, то средние результаты не имеют значимых различий.

Пример 2.5. Определите, различаются ли средние результаты, полученные в примере 2.4.

Решение

Поскольку число измерений в обеих сериях одинаково, для расчетов можно использовать уравнения (2.23) и (2.24):

$$\bar{S}^2 = \frac{7,50 \cdot 10^{-2} + 1,73 \cdot 10^{-1}}{2} = 1,24 \cdot 10^{-1};$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{49,8 - 49,5}{\sqrt{1,24 \cdot 10^{-1}}} \sqrt{\frac{5}{2}} = 1,35.$$

Критическое значение t для $\alpha = 0,05$ и $f = 8$ равно 2,31 (см. табл. 2.2). Так как $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$, различия между средними результатами, полученными в двух лабораториях, статистически незначимы.

Если установлено, что дисперсии для двух серий результатов анализа имеют статистически значимые различия, то экспериментальное значение t -критерия рассчитывают по следующей формуле:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}. \quad (2.25)$$

Полученное значение сравнивают с критическим. Число степеней свободы (f) рассчитывают по формуле (2.26), причем полученное значение округляют до целого числа:

$$f = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}. \quad (2.26)$$

Если необходимо проверить значимость различий между средним значением результатов анализа и заведомо известной величиной (например, теоретически рассчитанным количеством определяемого вещества в анализируемом объекте или его паспортным содержанием), то поступают следующим образом. Вначале по формуле (2.27) рассчитывают экспериментальное значение t -критерия, а затем сравнивают его с критическим значением. Число степеней свободы в данном случае рассчитывают по формуле $f = n - 1$, т.е.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{S} \sqrt{n}, \quad (2.27)$$

где \bar{x} — полученное экспериментально среднее значение некоторой величины; μ_0 — теоретическое значение данной величины; S — стандартное отклонение среднего значения; n — число параллельных определений.

Пример 2.6. При анализе стандартного образца, массовая доля определяемого вещества в котором равна 0,48 %, были получены результаты (%): 0,46; 0,51; 0,48; 0,50; 0,51. Соответствует ли средний результат анализа паспортному содержанию вещества в стандартном образце?

Решение

С помощью формул, приведенных в табл. 2.1, рассчитаем среднее значение и стандартное отклонение результатов анализа: $\bar{x} = 0,49$ и $S = 2,2 \cdot 10^{-2}$. Полученные результаты подставим в формулу (2.27):

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|0,49 - 0,48|}{2,2 \cdot 10^{-2}} \sqrt{5} = 1,0.$$

Критическое значение t для $\alpha = 0,05$ и $f = 5 - 1 = 4$ равно 2,78 (см. табл. 2.2). Таким образом, среднее значение результата анализа соответствует паспортному содержанию определяемого вещества в стандартном образце.

2.8.3. Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний

Пределом обнаружения (detection limit, $m_{\min, P}$ или $C_{\min, P}$) называют наименьшее содержание аналита (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно $P = 0,99$) можно отличить от сигнала контрольного опыта.

Предел обнаружения обычно оценивается по наименьшему аналитическому сигналу (y_{\min}), который значимо отличается от сигнала контрольного опыта, но выражается в виде массы (абсолютный предел обнаружения) или концентрации (относительный предел обнаружения).

Принцип расчета предела обнаружения показан на рис. 2.9.

Величина наименьшего аналитического сигнала описывается уравнением

$$y_{\min} = \bar{y}_{\text{к.о}} + kS_{\text{к.о}}, \quad (2.28)$$

где $\bar{y}_{\text{к.о}}$ — среднее значение сигнала контрольного опыта (фона); $S_{\text{к.о}}$ — величина стандартного отклонения для среднего значения сигнала контрольного опыта.

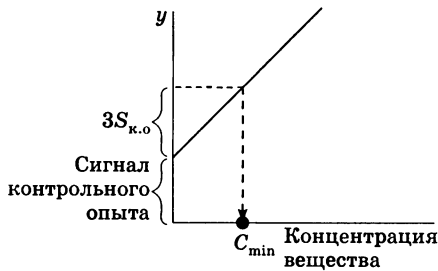


Рис. 2.9. Расчет предела обнаружения

С другой стороны, величину наименьшего аналитического сигнала можно выразить при помощи уравнения градуировочного графика:

$$y_{\min} = C_{\min} S + \bar{y}_{\text{к.о}}, \quad (2.29)$$

где S — коэффициент чувствительности (эта характеристика будет рассмотрена в 2.8.4).

Объединим между собой уравнения (2.28) и (2.29) и проведем несложные математические преобразования:

$$\begin{aligned} C_{\min} S + \bar{y}_{\text{к.о}} &= \bar{y}_{\text{к.о}} + k S_{\text{к.о}}, \\ C_{\min} S &= k S_{\text{к.о}}, \\ C_{\min} &= \frac{k S_{\text{к.о}}}{S}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Согласно IUPAC, коэффициент k в формуле (2.30) считается равным 3, т.е. минимальным обнаруживаемым сигналом считается такой, который превышает среднее значение сигнала контрольного опыта на 3 стандартных отклонения последнего (см. рис. 2.8). Таким образом, значение предела обнаружения рассчитывают по следующей формуле:

$$C_{\min} = \frac{3 S_{\text{к.о}}}{S}. \quad (2.31)$$

Из формул (2.30) и (2.31) следует, что величина предела обнаружения определяется не абсолютной величиной среднего значения фонового сигнала, а его стандартным отклонением.

Значение $k = 3$ выбрано по следующей причине. Если значения аналитического сигнала контрольного опыта и минимального обнаруживаемого сигнала распределены нормально, то при разно-

сти между средними значениями 6σ вероятность перекрытия сигналов составляет всего лишь 0,13 %, что вполне допустимо. Таким образом, величину сигнала, превышающую среднее значение сигнала контрольного опыта на $3S_{k.o.}$, можно с высокой вероятностью (по крайней мере, больше 99 %) считать принадлежащей определяемому веществу¹.

Предел обнаружения является качественной характеристикой. Он показывает, какое минимальное количество определяемого вещества можно обнаружить с помощью данной методики. В табл. 2.5 приведены значения пределов обнаружения некоторых неорганических ионов с помощью аналитических реакций.

Таблица 2.5

Пределы обнаружения различных веществ

Ион	Реагент	Предел обнаружения, мкг
Алюминий	Морин	0,005
Железо (II)	Гексацианоферрат (III) калия	0,02
Борат	Хинализарин	0,06
Натрий	Цинкуранилацетат	0,1
Арсенит	Нитрат серебра	0,15
Иодид	Нитрит калия	0,3
Железо (III)	Тиоцианат аммония	0,5
Висмут (III)	Иодид калия	0,5
Фосфат	Молибдат аммония, азотная кислота	0,5
Нитрат	Дифениламин	0,5
Серебро	Дитизон	1
Кобальт (II)	1-Нитрозо-2-нафтол	1
Марганец (II)	Висмутат натрия	2
Никель (II)	Диметилглиоксим	3

¹ Формула (2.31) является не единственным способом расчета предела обнаружения. Существует и другой подход к определению этой характеристики, основанный на использовании параметров градуировочного графика.

Окончание табл. 2.5

Ион	Реагент	Предел обнаружения, мкг
Кадмий	Сероводород	10
Арсенат	Молибдат аммония, азотная кислота	10
Хлорид	Нитрат серебра	10
Кальций	Оксалат аммония	20
Ртуть (I)	Аммиак	20
Фторид	Цирконий-ализариновый лак	20
Цинк	Тетрароданомеркурат (II) аммония	30
Медь (II)	Аммиак	40
Сульфат	Хлорид бария	50
Бромид	Хлорная вода	50
Свинец (II)	Иодид калия	100
Барий	Дихромат калия	150
Ртуть	Медь	200
Калий	Гидротартрат натрия	1200

В количественном анализе обычно используется *предел определения (limit of determination)*. Он отличается от предела обнаружения более высокой надежностью регистрации полезного сигнала ($10S_{к.о.}$, а не $3S_{к.о.}$) и рассчитывается так же, как и предел обнаружения.

Для двух методов анализа IUPAC делает исключения: в атомно-абсорбционной спектроскопии пределом определения считается оптическая плотность 0,005 (погрешность 0,0005) при использовании стандартных горелок с высотой пламени 10 см и объема анализируемой пробы 1 мл; в спектрофотометрии пределом определения считается оптическая плотность 0,025 при погрешности измерения сигнала $\pm 0,0025$, толщине поглощающего слоя 1 см и объеме пробы 1 мл.

Еще одной характеристикой методики, имеющей важное значение для количественного анализа, является *диапазон определяемых содержаний*, т.е. область содержаний определяемого вещества в анализируемом объекте, которые можно определить с помощью данной методики.

Область определяемых содержаний ограничивается нижней (НГОС) и верхней (ВГОС) границами определяемых содержаний. Воспроизводимость результатов определения зависит от массы определяемого вещества. В некотором диапазоне (для каждой методики он свой) значение S_r остается примерно постоянным, но при выходе из этого диапазона в большую или меньшую сторону воспроизводимость результатов ухудшается (S_r увеличивается). НГОС (ВГОС) считается наименьшее (наибольшее) значение определяемого содержания, которое может быть определено с погрешностью, не превышающей заданную, как правило с $S_r \leq 0,33$ (рис. 2.10).

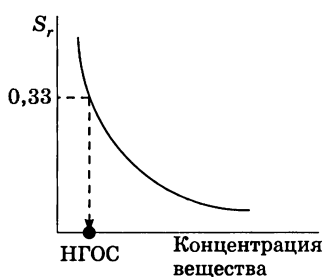


Рис. 2.10. Нижняя граница определяемых содержаний

2.8.4. Чувствительность

Чувствительностью (коэффициентом чувствительности S — от англ. *sensitivity*) называется степень изменения аналитического сигнала при изменении количества вещества, обуславливающего появление этого сигнала. Коэффициент чувствительности — это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании вещества. Чем круче наклон графика зависимости величины аналитического сигнала от содержания определяемого вещества, тем выше чувствительность аналитической методики

В качестве примера сравним чувствительность гравиметрического определения алюминия в виде его оксида Al_2O_3 и соединения с 8-гидроксихинолином — $Al(C_9H_6ON)_3$. Зависимость между массой гравиметрической формы (грм) и массой алюминия приведена на рис. 2.11. Как видно на данном рисунке, гравиметрическое определение алюминия в виде осадка с 8-гидроксихинолином более чувствительно, чем в случае Al_2O_3 . Величина, обратная угловому коэффициенту в уравнении зависимости массы гравиметрической формы от массы определяемого вещества, в гравиметрии называется фактором пересчета (F). Чем ниже величина

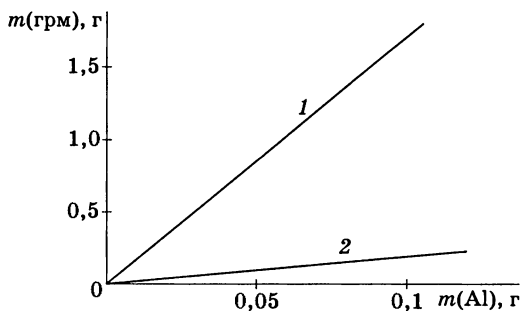


Рис. 2.11. Сравнение чувствительности гравиметрического определения алюминия в виде его 8-гидроксинолината (1) и оксида (2)

этого фактора, тем выше чувствительность гравиметрического определения (более подробно см. гл. 12).

Совсем не обязательно, чтобы большей чувствительности соответствовал меньший предел обнаружения. Величина последнего зависит не только от крутизны наклона градуировочного графика, но и от стандартного отклонения среднего значения сигнала контрольного опыта. Если сигнал контрольного опыта имеет большой разброс значений, то более чувствительная методика может иметь более высокий предел обнаружения.

Глава 3

ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА



Тонна чего бы то ни было выглядит отвратительно.

«Правило Рэнди»

3.1. Отбор пробы

Первой стадией методики анализа является отбор пробы. Правильное выполнение данной операции имеет очень важное значение для всего анализа в целом, поскольку погрешности, возникающие на стадии пробоотбора, часто вносят основной вклад в погрешность результата анализа и могут приводить к неверной его интерпретации.

3.1.1. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы

Для того чтобы результат анализа был правильным, проба, взятая для его проведения, должна полностью отражать состав образца и сохранять его в течение достаточно длительного времени. Проба, составляющая небольшую часть анализируемого образца, но полностью отражающая его состав и свойства, называется *средней (представительной) пробой*. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы. *Генеральная проба* отбирается непосредственно из объекта. Величина такой пробы и способ ее отбора зависят от агрегатного состояния образца, степени его однородности, размера частиц, допустимой неопределенности результата анализа. Из генеральной пробы путем измельчения и усреднения получают *лабораторную пробу*. Одна часть этой пробы используется затем для предварительных испытаний, вторая — для проведения анализа и поэтому называется *анализируемой пробой* (навеской, для жидкостей — аликвотой) и, наконец, третью часть, которая называется *контрольной* или *арбитражной пробой*, сохраняют для проведения при необходимости повторных либо арбитражных исследований.

Величина анализируемой пробы зависит от содержания в ней определяемого компонента и диапазона определяемых содержаний используемой методики анализа. Например, если массовая доля определяемого лекарственного вещества в мази составляет 10 %, а нижняя граница определяемой массы данного вещества с помощью используемой методики равна 5 мг, то масса пробы мази не должна быть меньше 50 мг. Если же требуется определить данное лекарственное вещество в крови больного, где его концентрация ожидается равной примерно 1 мкг/мл и объем пробы образца составляет всего лишь 5 мл, то нижняя граница определяемой массы с помощью выбранной методики не должна превышать 5 мкг.

3.1.2. Отбор проб различных веществ

Газы. Генеральная проба газообразных веществ бывает, как правило, небольшой, так как однородность газов велика. Для отбора пробы газообразного вещества используют вакуумные мерные колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, а также специальные контейнеры, представляющие собой сосуды из нержавеющей стали, стекла или полимерной пленки.

Если при отборе пробы газов необходимо проводить еще и концентрирование определяемых веществ, то определенный объем пробы (от 1 дм³ до 1 м³) прокачивают при помощи aspirатора через патрон с сорбентом или поглощающим раствором (так называемую «ловушку»). В последующем вещества из «ловушки» извлекают посредством экстракции или термодесорбции.

При отборе пробы газов в замкнутом пространстве, например в цеху или лаборатории, пробы отбирают в разных точках, а затем смешивают либо анализируют каждую из них отдельно.

Жидкости. Отбор пробы гомогенной жидкости (например, глазных капель или раствора для инъекций) проводят обычно по объему, используя для этой цели пипетки или бюретки. Предварительно жидкость тщательно перемешивают. Если анализируемую жидкость сложно или невозможно перемешать (например, содержимое железнодорожной цистерны), то отбор пробы проводят на разной глубине емкости (сверху, посередине, снизу) с помощью специальных цилиндрических сосудов (батометров) с закрывающимися сверху и снизу крышками.

Гетерогенные жидкости перед взятием пробы тщательно гомогенизируют путем перемешивания либо воздействия вибрации. Пробы таких жидкостей часто отбирают не только по объему, но и по массе.

Если анализируют жидкость из потока (например, определяют содержание токсичных веществ в речной воде), то для получения достоверной информации пробы отбирают из различных мест по течению водотоков, с различной глубины и через определенные промежутки времени. Правила отбора таких проб регламентируются соответствующими ГОСТами.

Твердые вещества. Величина генеральной пробы твердого вещества зависит от степени неоднородности образца и размера частиц. Существует ряд формул, которые можно использовать

для оценки массы генеральной пробы твердого вещества, например формула Ричердса — Чеччота (3.1) или формула Бенедетти — Пихлера (3.2). Первая из них служит для приближенной оценки массы пробы, а вторая может быть использована для более точных расчетов:

$$Q = Kd^2, \quad (3.1)$$

где Q — масса представительной пробы, кг; K — эмпирический коэффициент, зависящий от степени однородности распределения определяемого вещества в анализируемом материале (значения K находятся в пределах от 0,02 до 1); d — максимальный диаметр частиц, мм;

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{P_A} \frac{\rho_A}{\rho} \frac{1}{N} \frac{1}{\omega}}, \quad (3.2)$$

где S_r — относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность пробоотбора; P_A — доля фазы, содержащей определяемый компонент (А); ρ и ρ_A — плотности анализируемого образца и фазы, содержащей определяемый компонент; N — число частиц с наибольшим диаметром, приходящееся на 1 г анализируемого образца; ω — оптимальная масса пробы.

Для практического определения массы генеральной пробы твердого вещества можно использовать подход, основанный на определении погрешности пробоотбора с помощью однофакторного дисперсионного анализа. Масса пробы должна быть такой, чтобы погрешность, обусловленная отбором пробы, не превышала 4/5 общей погрешности результата анализа.

Зависимость примерной минимальной генеральной массы пробы от размера частиц приведена на рис. 3.1.

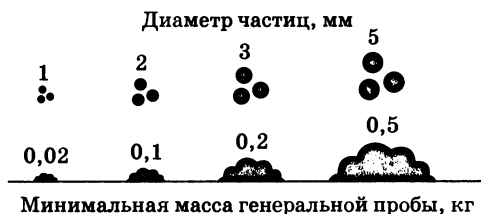


Рис. 3.1. Зависимость примерной минимальной массы генеральной пробы от размера частиц анализируемого образца

Твердое вещество может представлять собой единое целое (например, слиток металла) либо быть сыпучим продуктом. Цельный твердый объект перед отбором из него пробы измельчают (растирают, дробят, распиливают и т.д.). В фармацевтической практике часто приходится иметь дело с сыпучими веществами (фармацевтическими субстанциями, порошками, измельченным растительным сырьем). Перед отбором пробы такие объекты перемешивают и пробу затем берут из разных частей емкости на разной глубине (в верхнем, среднем и нижнем слое в каждой упаковочной единице). Для отбора пробы используют пробоотборники, которые изготавливают из материалов, не реагирующих с определяемым веществом.

3.1.3. Получение лабораторной пробы

Отобранную генеральную пробу подвергают усреднению, которое подразумевает гомогенизацию и сокращение. Известно множество различных способов сокращения массы пробы. Мы остановимся лишь на одном из них, называемом *квартованием* (рис. 3.2). Генеральную пробу помещают на чистую гладкую поверхность тонким равномерным слоем в виде квадрата. Квадрат делят по диагонали на 4 треугольника. Два противоположных треугольника удаляют, а два оставшихся объединяют и перемешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока масса образца в двух оставшихся треугольниках не будет соответствовать массе лабораторной пробы.

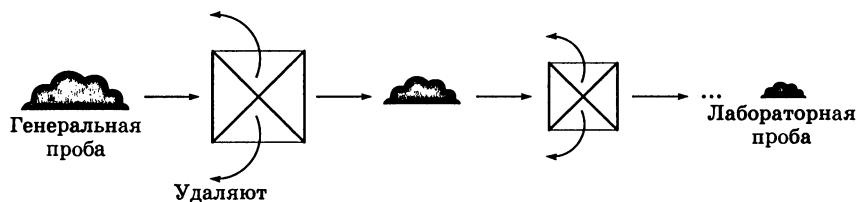


Рис. 3.2. Сокращение пробы способом квартования

3.1.4. Потери определяемого вещества и загрязнение пробы в процессе ее отбора и хранения

В процессе отбора проб и их последующего хранения возможно изменение состава и свойств пробы, которое может быть обусловлено потерями компонентов в виде пыли или летучих веществ, взаимодействием компонентов пробы с кислородом воздуха или материалом посуды, адсорбцией компонентов пробы на поверхности посуды и т.д.

Пробы можно хранить лишь определенное время, которое зависит от природы анализируемого объекта. Вещества неорганической природы устойчивы длительное время и, как правило, не требуют консервации. Хотя, например, к пробам воды при определении тяжелых металлов в качестве консерванта добавляя кислоты для предупреждения протолитических реакций с участием определяемых веществ и адсорбции их на стенках сосудов. Пробы, содержащие органические вещества, часто требуют сильного охлаждения. В частности, пробы биологических жидкостей обычно замораживают с помощью жидкого азота.

Сама процедура пробоотбора разрабатывается для конкретных объектов и конкретных методов анализа и регламентируется соответствующей нормативной документацией (в фармацевтическом анализе — Государственной фармакопеей (ГФ) и отдельными фармакопейными статьями). При разработке конкретных методик отбора пробы учитывается мнение не только тех специалистов, которые проводят анализ, но и тех, которые его интерпретируют (например, гидрогеологов в случае анализа природных вод или токсикологов в случае анализа тканей и биологических жидкостей). В настоящей главе рассмотрены лишь некоторые основные принципы пробоотбора. Конкретные методики пробоотбора можно найти в специальной литературе.

3.2. Разложение пробы

Следующий этап проведения анализа предполагает переведение определяемых компонентов пробы в физическую и химическую форму, которая наиболее приемлема для выбранного метода определения. Данную операцию обычно называют *разложением пробы*.

Искусство пробоподготовки начали осваивать еще в Древнем Египте и Греции. Древние алхимики разработали методы сплавления (спекания) для контроля чистоты золота и серебра. Открытие в XIV в. минеральных кислот значительно увеличило скорость и точность методов пробоподготовки и послужило основой промышленного метода разделения золота и серебра в начале XV в. Многие из используемых в настоящее время методов разложения были предложены еще в XIX в. Например, в 1834 г. В. Цейзе разработал метод гравиметрического определения серы в виде сульфата в органических пробах: образец сплавляли с нитратом калия, и полученный сплав разлагали царской водкой. В первой половине XIX в. рядом авторов (В. Розе, М. Орфила и др.) было предложено проводить минерализацию биологического материала серной и азотной кислотами при определении в нем содержания мышьяка и тяжелых металлов.

Способы разложения пробы зависят от химического состава образца, природы определяемого вещества, цели анализа и, разумеется, используемого метода определения. Например, при определении в одном и том же образце — печени трупа — катионов металлов и лекарственных веществ способы пробоподготовки будут разными. В первом случае проводится минерализация, а во втором — растворение вещества в полярном растворителе (в частности, обработка биоматериала разбавленным водным раствором кислоты). Определение ионов Zn^{2+} в крови больного требует предварительной минерализации анализируемой пробы, а в лекарственном средстве ZnO — всего лишь растворения в разбавленной хлороводородной кислоте. При проведении молекулярного анализа, особенно в случае органических веществ, используют «щадящие» методы разложения пробы — для того, чтобы не разрушить молекулы. Напротив, элементный анализ органических веществ предполагает более «радикальные» способы разложения пробы, в процессе которых образуются оксид углерода (IV), оксид серы (IV), ионы NH_4^+ , Cl^- , Br^- и т.д. Способы разложения пробы могут отличаться и для различных методов анализа. Например, при определении металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии имеют дело с порошкообразными пробами, тогда как при использовании для этой цели атомно-абсорбционной спектроскопии определяемые ионы металлов, напротив, должны находиться в растворе.

На рис. 3.3 приведена схема, иллюстрирующая основные способы разложения проб. Традиционно их разделяют на «мокрые»



Рис. 3.3. Основные способы разложения пробы

и «сухие». В первом случае на пробу действуют водой, органическим растворителем или раствором реагента. Во втором случае пробу обрабатывают твердыми реагентами.

3.2.1. «Мокрые» способы разложения пробы

Растворение без протекания химических реакций. Как известно, одним из лучших растворителей является вода. В ней хорошо растворяются многие неорганические соединения (соли щелочных металлов и аммония, нитраты, большинство хлоридов и др.), а также некоторые органические вещества (низшие многоатомные спирты, аминокислоты, соли, образованные анионами органических кислот и катионами щелочных металлов, гидрогалогениды аминов и др.).

Кроме воды для растворения органических веществ используют различные органические растворители, например этанол, метанол, хлороформ, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон. В некоторых случаях в качестве растворителя используют

не безводные органические растворители, а их смеси с водой, например водные растворы этанола.

Растворение с протеканием химических реакций без изменения степеней окисления элементов. Чаще всего для такого растворения используют растворы кислот, анионы которых не обладают окислительными свойствами. При этом в пробу не вносятся посторонние катионы металлов. Наиболее «популярным» представителем таких кислот является хлороводородная кислота: она используется в неорганическом анализе для растворения карбонатов, фосфатов, оксидов и гидроксидов, а в органическом анализе — для растворения аминов (в том числе алкалоидов), металлоорганических соединений и др. Избыток HCl может быть легко удален путем выпаривания пробы досуха. Образовавшийся сухой остаток растворяют в воде. Реже в качестве растворителя используется разбавленная серная кислота (для неокислительного растворения оксидов, гидроксидов или карбонатов).

Кроме кислот в отдельных случаях, например при растворении кислотных оксидов (MoO_3 , V_2O_5) или органических веществ кислотного характера, применяется раствор NaOH. Реже в качестве щелочного растворителя используют растворы Na_2CO_3 (например, при растворении CaSO_4 , PbSO_4) и NH_3 (при растворении AgCl).

Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций. Окисление образца азотной кислотой или смесью HNO_3 и HCl используется в неорганическом анализе для растворения некоторых металлов (Fe, Mg, Zn и др.) и многих сульфидов. Например:



Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций, широко используется при определении ионов металлов в органических матрицах (пищевых продуктах, лекарственном растительном сырье, тканях и биологических жидкостях человека). Ионы металлов связываются с органическими веществами (аминокислотами, белками и др.) настолько прочно, что извлечь их из органической матрицы можно, только разрушив эти органические вещества. Такой способ разложения пробы называется минерализацией.

Минерализация — это разрушение органических веществ и материалов на их основе с целью выделения неорганических компонентов (например, ионов металлов) в виде устойчивых и хорошо растворимых соединений, которые можно определять соответствующим методом.

Способы минерализации, как и способы разложения пробы вообще, разделяют на «мокрые» и «сухие». «Мокрую» минерализацию чаще всего проводят с помощью кислот-окислителей (HNO_3 , H_2SO_4) или их смесей друг с другом и с другими веществами ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ и др.). Реже окислительную минерализацию проводят в щелочной среде либо применяют восстановители в качестве реагентов для минерализации. Один из способов минерализации — разрушение органических веществ серной кислотой при определении азота по Кьельдалю, будет описан в главе 8, а о том, как проводят минерализацию смесью HNO_3 и H_2SO_4 или HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 , вы узнаете в курсе токсикологической химии.

3.2.2. «Сухие» способы разложения пробы

Термическое разложение. Термическое разложение пробы проводят путем нагревания ее до высокой температуры (иначе говоря, путем сжигания пробы) на воздухе или в атмосфере кислорода. Органические вещества начинают разрушаться до CO , CO_2 , H_2O и т.д. уже при температуре 300–700 °С, неорганические вещества разрушаются, как правило, при более высоких температурах (1000–1500 °С). Термическое разложение пробы чаще всего проводят прокаливанием ее на воздухе в открытых чашках и тиглях при температуре 500–600 °С или сжиганием в колбе, заполненной кислородом.

Прокаливание на воздухе в открытых сосудах используется для измерения зольности органических веществ, а также при определении тяжелых металлов в биологических объектах (один из способов «сухой» минерализации). К такому способу разложения пробы прибегают в том случае, если объектом для последующего анализа должно быть твердое вещество, а не раствор (например, если анализ будет проводиться атомно-эмиссионным или рентгенофлуоресцентным методом). Этот способ не следует

использовать в тех случаях, когда определяемое вещество является летучим (это относится, в частности, к соединениям ртути).

Сжигание в колбе, заполненной кислородом (рис. 3.4), применяют при проведении элементного анализа органических веществ (определение галогенов, серы, фосфора). Органическое вещество сжигают в атмосфере кислорода, а продукты сгорания растворяют в поглощающей жидкости, в качестве которой может выступать вода, водные растворы H_2O_2 , NaOH , H_2SO_4 . Элементы, находящиеся в растворе в виде ионов (I^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- и т.д.), определяют титриметрическим или фотометрическим методом.

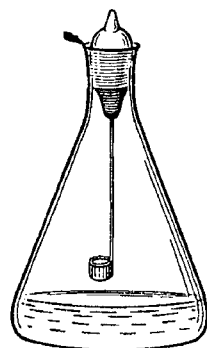
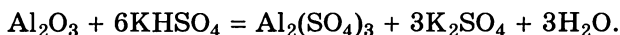
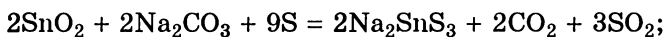
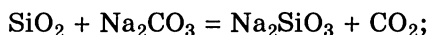


Рис. 3.4. Прибор для сжигания в атмосфере кислорода

Сплавление. Данный способ разложения пробы чаще используется при определении неорганических веществ. Измельченную пробу смешивают с 5–10-кратным избытком реагента и нагревают при определенной температуре, как правило 300–1000 °С, в течение некоторого времени, подобранного опытным путем. Затем получившийся пламень охлаждают и растворяют в воде или кислоте.

При сплавлении, как и при растворении, могут протекать окислительно-восстановительные реакции либо реакции, не сопровождающиеся переносом электронов.

В качестве реагентов при сплавлении, происходящем без протекания окислительно-восстановительных реакций, используют карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, гидросульфат и пиросульфат калия, смесь Na_2CO_3 и S . Такой вид сплавления применяют для перевода в раствор малорастворимых оксидов, находящихся в модификациях, которые устойчивы к действию растворов реагентов. Например:



Сплавление, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций, является одним из видов «сухой»

минерализации. В качестве реагента применяется смесь Na_2CO_3 и NaNO_3 или KNO_3 . Такой способ минерализации используют, например, в химико-токсикологическом анализе для определения так называемых «металлических ядов», а также при проведении элементного анализа фосфор-, мышьяк- и галогенсодержащих органических веществ.

3.2.3. Причины погрешностей при разложении пробы

В некоторых случаях при разложении пробы часть определяемого вещества может теряться либо в пробу могут попадать посторонние вещества, мешающие дальнейшему определению целевого компонента. Причины таких нежелательных явлений могут быть таковы: особенности материала, из которого изготовлена химическая посуда; сорбция веществ на стенках посуды; недостаточная чистота используемых реактивов; разбрызгивание или распыление пробы, потери легколетучих веществ и т.д.

Для уменьшения загрязнения пробы в процессе пробоподготовки используют стеклянную посуду (химические стаканы, конические колбы, колбы Кьельдаля и др.), изготовленную из стекла специальных сортов с высоким содержанием SiO_2 . Стеклянная посуда должна быть хорошо очищена хромовой смесью (раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте) или смесью концентрированных HCl и H_2O_2 . Чистая посуда меньше сорбирует различные вещества на своих стенках. Стеклянную посуду не следует использовать при работе со щелочными растворами, а также при высокой температуре. Для проведения операций сплавления и сжигания применяют фарфоровую посуду (тигли, выпарительные чашки). По сравнению с лабораторным стеклом фарфор обладает более высокой химической стойкостью, поэтому его можно использовать при температурах порядка 1100–1300 °С. В настоящее время все более широкое применение находит посуда из кварца, так как она устойчива к действию химических реагентов и нагреванию до 1100 °С. Недостаток данного материала — большая хрупкость. Часто используются тигли, изготовленные из металлов (платины, никеля, железа), а также графита и стеклоуглерода. Перспективными материалами для работы при невысоких температурах являются полиэтилен (до 60 °С) и тефлон (до 250 °С).

Для уменьшения сорбции катионов на поверхности посуды пробоподготовку лучше проводить в кислой среде. Органические вещества хорошо сорбируются на пластмассах: это необходимо учитывать при хранении растворенных проб.

Реактивы, используемые для разложения проб (концентрированные кислоты, щелочи, NH_3 и др.), должны иметь квалификацию «х.ч.» или «ос.ч.». Для того чтобы учесть влияние реактивов, проводят контрольный опыт, в ходе которого в аналогичных условиях разлагают сходную по составу с анализируемым образцом пробу, не содержащую определяемого компонента.

Для уменьшения потерь вследствие разбрызгивания и улетучивания определяемых веществ нагревание ведут с использованием обратного холодильника. Более перспективным является использование для разложения проб специальных герметично закрывающихся сосудов-автоклавов. Использование таких устройств предотвращает потери, обусловленные улетучиванием и разбрызгиванием компонентов пробы. Кроме того, в герметично закрытом автоклаве взаимодействие компонентов пробы с реагентами происходит под давлением, поэтому скорость разложения пробы существенно увеличивается.

В качестве приборов для разложения пробы при высоких температурах в последнее время все шире применяются специальные микроволновые печи. Использование микроволнового нагрева вместо традиционного термического позволяет ускорить процесс разложения пробы в 10–20 раз. К достоинствам микроволновых методов разложения проб можно также отнести простоту их автоматизации и стандартизации.

Глава 4

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



В одном мгновенье видеть вечность,
Огромный мир — в зерне песка...

У. Блейк

4.1. Аналитические реакции

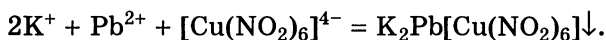
Химические методы обнаружения и идентификации веществ основаны на проведении аналитических реакций.

Аналитическими называют химические реакции, результат которых несет определенную аналитическую информацию. Все аналитические реакции с точки зрения наблюдаемых эффектов можно разделить на четыре группы:

- 1) образование и растворение осадков;
- 2) образование характерных кристаллов;
- 3) появление или изменение окраски растворов;
- 4) выделение газов.

В качестве примера реакций образования и растворения осадков можно привести взаимодействие ионов бария с сульфат- или карбонат-ионами. В результате таких реакций образуются белые осадки — BaSO_4 и BaCO_3 . Первый осадок не растворяется в кислотах, второй — растворим как в минеральных, так и в органических кислотах.

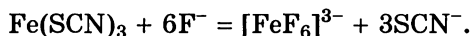
Примером образования характерных кристаллов может служить реакция образования гексанитрокупрата (II) калия-свинца (черные кубические кристаллы):



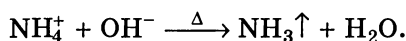
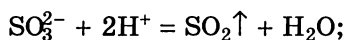
Водные растворы солей железа (III) окрашены в желтый цвет. При взаимодействии ионов Fe^{3+} с тиоцианат-ионами раствор приобретает темно-красную окраску:



При добавлении к раствору, содержащему тиоцианатные комплексы железа (III), достаточного количества фторид-ионов образуются бесцветные фторидные комплексы железа (III):



Реакции выделения газов используются для обнаружения анионов летучих и неустойчивых кислот (карбонатов, сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, нитритов), а также катионов аммония, например:



В зависимости от *избирательности* (числа веществ, вступающих в данную реакцию или взаимодействующих с данным реагентом) аналитические реакции и вызывающие их реагенты бывают специфическими, избирательными и групповыми.

Специфические реакции позволяют при данных условиях обнаружить только одно вещество. Специфических реакций известно немного. Например, ион аммония можно обнаружить путем реакции со щелочью, а иод — с помощью крахмала.

Избирательные реакции позволяют обнаружить при данных условиях небольшое число веществ. Например, с помощью диметилглиоксима можно обнаружить ионы Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} .

Групповые реакции используются в систематическом анализе для выделения некоторой группы веществ. Например, реакция с хлороводородной кислотой используется в кислотном-основном систематическом методе для выделения катионов, образующих малорастворимые хлориды (Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+).

4.2. Систематический анализ

Качественный анализ неорганических веществ основан, главным образом, на обнаружении соответствующих ионов. Обнаружение ионов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами.

Систематическим называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы — с последующим обнаружением ионов в пределах этих подгрупп при помощи избирательных реакций.

Название систематических методов определяется применяемыми групповыми реагентами. Каждый систематический метод анализа имеет свою групповую аналитическую классификацию.

4.2.1. Сульфидная классификация катионов

В качестве групповых реагентов в сероводородном систематическом методе анализа применяют сульфид аммония, сероводород и карбонат аммония. Все катионы в рамках сульфидной

классификации делят на 5 групп. Сульфиды катионов I и II аналитических групп растворимы в воде. Различие между катионами I и II групп заключается в том, что карбонаты катионов II группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) малорастворимы в воде (групповым реагентом является $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буферном растворе), а карбонаты катионов I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+}) растворимы в воде (карбонат магния только в присутствии солей аммония) и не имеют группового реагента.

Сульфиды и гидроксиды катионов III–V групп не растворяются в воде. К III аналитической группе относят катионы, осаждаемые из нейтральных или слабощелочных растворов групповым реагентом — сульфидом аммония — в виде сульфидов и гидроксидов. В этой группе выделяют две подгруппы. Катионы первой подгруппы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+}) осаждаются в виде гидроксидов, а второй (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) — в виде сульфидов.

Катионы IV аналитической группы осаждают сероводородом из кислого раствора (pH 0,5). Здесь также выделяют две подгруппы. Сульфиды катионов первой подгруппы (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}) не растворяются в присутствии полисульфида аммония. Сульфиды катионов второй подгруппы (Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) взаимодействуют с полисульфидом аммония с образованием растворимых тиосолей.

К V аналитической группе относят катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповым реагентом для катионов этой группы является хлороводородная кислота.

4.2.2. Кислотно-основная классификация катионов

Согласно кислотно-основной классификации, все катионы делят на 6 аналитических групп. Катионы I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+) не имеют группового реагента. Во II (хлоридную) группу входят катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} (групповой реагент — хлороводородная кислота). Для катионов III группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) групповым реагентом является серная кислота. Катионы IV–VI аналитических групп осаждаются в виде гидроксидов. Осадки гидроксидов катионов IV группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) растворяются в присутствии избытка гидроксида натрия. Групповым реагентом для катионов V и VI аналитических групп является раствор

аммиака. Гидроксиды катионов V аналитической группы (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , $Sb(V)$, Mg^{2+}) не растворяются при добавлении избытка группового реагента. Гидроксиды катионов VI группы (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+}) растворяются в присутствии избытка группового реагента с образованием аммиакатов.

4.2.3. Аммиачно-фосфатная классификация катионов

В основу этой классификации положена различная растворимость фосфатов в воде, водных растворах кислот, щелочей и аммиака. Все катионы делят на пять аналитических групп.

Катионы I аналитической группы (Na^+ , K^+ , NH_4^+) не имеют группового реагента.

Фосфаты катионов II аналитической группы малорастворимы в воде; групповой реагент — фосфат натрия или аммония. Катионы II аналитической группы делят на две подгруппы. К первой подгруппе относят катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Фосфаты этих катионов хорошо растворимы в уксусной кислоте. Фосфаты катионов второй подгруппы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}) нерастворимы в уксусной кислоте.

В III аналитическую группу входят катионы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), фосфаты которых растворяются в водных растворах аммиака с образованием аммиакатов.

К IV аналитической группе относят ионы мышьяка, олова и сурьмы. При действии на них группового реагента (азотной кислоты при нагревании) образуются нерастворимые метасурьмяная и метаоловянная кислоты, а соединения мышьяка (III) окисляются до мышьяковой кислоты, которая полностью адсорбируется метаоловянной кислотой.

Катионы V аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) осаждаются хлороводородной кислотой в виде малорастворимых хлоридов.

Недостатком всех систематических методов анализа является необходимость проведения большого числа операций, а следовательно, длительность, громоздкость, значительные потери обнаруживаемых ионов и т.д.

4.3. Дробный анализ

Дробным называется метод качественного анализа, предполагающий обнаружение каждого иона в присутствии других с использованием специфических реакций либо проведение реакций в условиях, исключающих влияние других ионов. Обычно обнаружение ионов дробным методом проводят по следующей схеме: вначале устраняют влияние мешающих ионов, а затем обнаруживают искомый ион с помощью характерной реакции. Влияние побочных ионов может быть устранено двумя путями — маскированием и разделением.

При *маскировании* используют химические реакции, приводящие к уменьшению концентрации мешающего иона и протекающие в той же фазе, что и основная реакция. Для маскирования используют реакции комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции либо создают определенное значение pH раствора. Например, при обнаружении ионов хрома (III) в виде ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мешающие ионы железа (III) переводят в бесцветный фосфатный комплекс. При обнаружении ионов кобальта (III) в виде тиоцианатного комплекса ионы Fe^{3+} можно восстановить солянокислым гидразином до ионов Fe^{2+} , которые не взаимодействуют с тиоцианат-ионами. В щелочной среде хлорид олова (II) восстанавливает ионы Hg^{2+} , Bi^{3+} и Ag^+ , а при pH 5 — только Hg^{2+} .

При *разделении* мешающие ионы удаляются из фазы, в которой протекает реакция. Разделение ионов может быть проведено при помощи осаждения, экстракции, хроматографии и других методов. Например, обнаружение ионов висмута (III) в присутствии ионов кобальта (II) в водном растворе посредством реакции с тиоцианат-ионами невозможно, так как комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ — синий, а $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$ — желтый. Изоамиловый спирт экстрагирует тиоцианатный комплекс кобальта, а комплекс висмута остается в растворе.

4.4. Обнаружение и идентификация катионов

В настоящем учебном пособии все катионы подразделяются на шесть аналитических групп согласно кислотно-основной классификации.

4.4.1. Первая аналитическая группа катионов

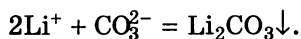
К первой аналитической группе относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ . Для катионов этой группы характерно образование соединений, имеющих ионные связи. Группового реагента, осаждающего катионы I группы, нет, так как их сульфиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды растворимы в воде. Ионы аммония и калия образуют малорастворимые гексанитрокобальтаты, перхлораты, хлорплатинаты, гидротартраты, тетрафенилбораты и т.д.

Водные растворы солей катионов I группы — за исключением солей, образованных окрашенными анионами, — бесцветны. Гидратированные ионы K^+ , Na^+ , Li^+ являются очень слабыми кислотами, более выражены кислотные свойства у катиона аммония ($pK_a = 9,24$). В окислительно-восстановительных реакциях ионы щелочных металлов не участвуют, так как имеют постоянную и устойчивую степень окисления. Ионы NH_4^+ обладают восстановительными свойствами. Катионы I аналитической группы не являются комплексообразователями.

Летучие соединения щелочных металлов окрашивают пламя горелки в соответствующие цвета: желтый (натрий), карминово-красный (литий), фиолетовый (калий).

Реакции ионов лития

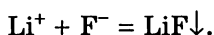
1. Карбонаты щелочных металлов образуют с ионами лития белый осадок, растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



2. Гидрофосфаты натрия или калия при взаимодействии с ионами лития дают белый осадок, который растворим в кислотах и в растворах солей аммония:



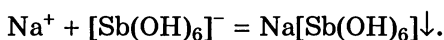
3. Фториды аммония или калия реагируют с ионами лития с образованием белого осадка. Реакцию проводят при pH 9–10: мешают ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} :



Ионы лития дают аналогичные аналитические эффекты с характерными реагентами на натрий (цинк-уранил-ацетат, гексагидроксоантимонат (V) калия).

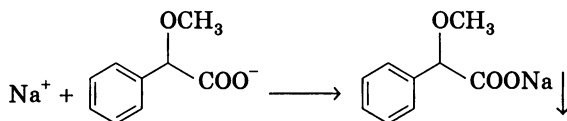
Реакции ионов натрия

1. Гексагидроксоантимонат (V) калия при взаимодействии с ионами натрия образует белый мелкокристаллический осадок:



Реакцию проводят в нейтральной среде и на холоду. В кислой среде из раствора реагента выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 . В щелочной среде образуется растворимая соль Na_3SbO_4 . После смешивания растворов реагирующих веществ пробирку охлаждают или слегка протирают внутреннюю стенку стеклянной палочкой.

2. Образование натриевой соли метоксифенилуксусной кислоты. Навеску испытуемого образца, эквивалентную 2 мг иона натрия, растворяют в 0,5 мл воды, добавляют 1,5 мл реактива — метоксифенилуксусной кислоты (2,7 г метоксифенилуксусной кислоты растворяют в 6 мл 10%-го раствора тетраметиламмония гидроксида и добавляют 20 мл этанола) и охлаждают в ледяной воде в течение 30 мин. Образуется объемный белый кристаллический осадок:

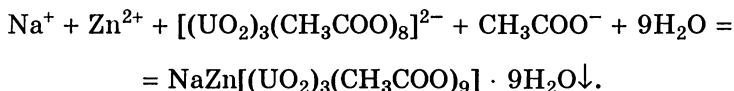


Осадки метоксифенилацетатов образуют и другие щелочные, а также щелочноземельные металлы. При нагревании содержимого пробирки до 20 °С и перемешивании в течение 5 мин осадок метоксифенилацетата натрия — в отличие от аналогичных солей других щелочных металлов — не растворяется.

Оптимальное значение pH для образования осадка метоксифенилацетата натрия находится в диапазоне 3–4. При добавлении 1 мл раствора аммиака (100 г/л) осадок полностью растворяется; если затем к раствору добавить 1 мл раствора карбоната аммония (158 г/л) осадок не образуется (выпадение осадка указывает

на наличие в исходном растворе катионов щелочноземельных металлов, которые при добавлении карбоната аммония образуют осадки карбонатов или гидроксидов).

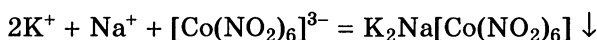
3. **Цинк-уранил-ацетат** $[\text{Zn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_8]$ образует с ионами натрия октаэдрические зеленовато-желтые кристаллы:



В присутствии большого количества ионов K^+ могут образовываться игольчатые кристаллы $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

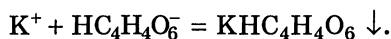
Реакции ионов калия

1. **Гексанитрокобальтат (III) натрия** при взаимодействии с ионами калия дает желтый кристаллический осадок:



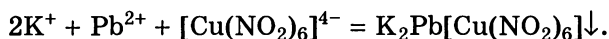
Реакцию проводят в слабокислой среде (pH 4–5). В сильнокислой среде образуется нестойкая кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, в щелочной среде — бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$. Мешают определению ионы NH_4^+ . Чувствительность реакции повышается при введении в раствор небольшого количества AgNO_3 : при этом образуется гексанитрокобальтат (III) калия-серебра.

2. **Гидротартрат натрия** реагирует с ионами калия с образованием белого кристаллического осадка. Если в качестве реагента используется винная кислота, добавляют несколько капель раствора ацетата натрия:



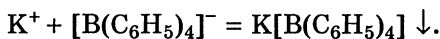
Осадок растворяется в горячей воде, сильных кислотах и щелочах, но нерастворим в уксусной кислоте. В сильнокислой среде гидротартрат калия растворяется с выделением винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а в щелочной среде образуется средняя соль $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, растворимая в воде.

3. **Гексанитрокупрат (II) натрия-свинца** при взаимодействии с ионами калия образует черные кубические кристаллы:



Реакцию проводят в нейтральной среде. Мешают ионы NH_4^+ , образующие с данным реактивом аналогичный осадок.

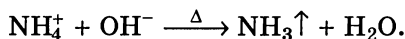
4. Тетрафенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ образует с ионами калия белый мелкокристаллический осадок:



Осадок нерастворим в 0,1 М растворах минеральных кислот. Реакции не мешают ионы Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.

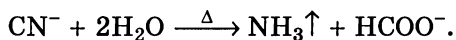
Реакции ионов аммония

1. Действие щелочей. При добавлении щелочи к раствору соли аммония и нагревании выделяется аммиак:

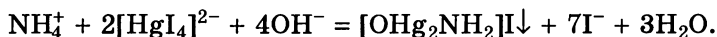


Аммиак может быть обнаружен следующим образом: по запаху; по образованию белого «дыма» хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной HCl ; по изменению pH (с помощью влажной универсальной индикаторной бумажки и т.п.); по почернению фильтровальной бумажки, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Обнаружению ионов аммония мешают цианиды, которые при нагревании в присутствии щелочей разлагаются с выделением аммиака:



2. Реактив Несслера¹ ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) образует с катионами аммония в щелочной среде красно-бурый осадок. При малых концентрациях ионов аммония осадок не образуется, а раствор окрашивается в оранжевый цвет:



Проведению реакции мешают катионы (например, Co^{2+} , Ni^{2+}), образующие в щелочной среде окрашенные осадки гидроксидов.

Присутствие ионов аммония мешает обнаружению ионов натрия и калия. Перед обнаружением указанных ионов необходимо

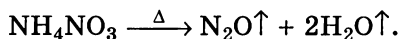
¹ Реактив для обнаружения ионов аммония и аммиака был предложен в 1856 г. немецким агрохимиком Юлиусом Несслером (*Nessler*) (1827–1905).

провести реакции на ионы NH_4^+ . Если ионы аммония обнаружены, то их удаляют из раствора. Существуют различные способы удаления солей аммония.

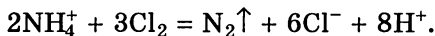
Как известно, соли аммония при нагревании разлагаются с образованием летучих продуктов:



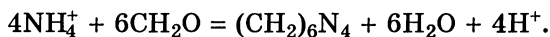
Если в состав соли входит анион, обладающий окислительными свойствами (нитрат, нитрит, сульфат и др.), то при нагревании протекает внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция:



Ионы аммония можно также удалить с помощью сильных окислителей:



При взаимодействии с формальдегидом в щелочной среде ионы аммония образуют уротропин (гексаметиленetetрамин):



Анализ смеси катионов I аналитической группы. Предварительно необходимо определить величину pH исследуемого раствора, так как реакция среды является одним из важнейших условий выполнения аналитических реакций на катионы I аналитической группы.

Анализ начинают с обнаружения ионов аммония, которые мешают обнаружению ионов калия и натрия. Для этого выполняют реакции с раствором NaOH и реактивом Несслера. Если ионы NH_4^+ обнаружены, то раствор выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до полного удаления солей аммония. Возможно удаление ионов NH_4^+ и посредством реакции образования уротропина.

Для обнаружения ионов лития применяют Na_2HPO_4 , NH_4F . Если ионы Li^+ присутствуют, то их удаляют осаждением в виде фосфатов, так как они мешают обнаружению ионов Na^+ .

После удаления ионов аммония и лития проводят реакции обнаружения ионов K^+ с помощью $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

При отсутствии в лаборатории цинк-уранил-ацетата ионы натрия можно обнаружить по реакции с $K[Sb(OH)_6]$. При выполнении этой реакции необходимо соблюдать следующие условия: нейтральная среда, ведение реакции на холоду, достаточно большая концентрация ионов натрия.

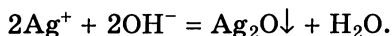
Выводы о присутствии ионов калия, натрия, лития можно подтвердить при помощи окрашивания пламени.

4.4.2. Вторая аналитическая группа катионов

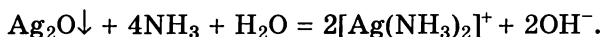
Ко второй аналитической группе относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} . Катионы данной группы образуют малорастворимые оксиды и гидроксиды, хлориды, хроматы, карбонаты, сульфаты, сульфиды, иодиды, арсенаты, арсениты. Большинство перечисленных солей в растворе бесцветны. Окрашены хроматы, дихроматы, иодиды, сульфиды и др. В присутствии восстановителей ионы Ag^+ и Hg_2^{2+} восстанавливаются до простых веществ. Сильные окислители окисляют Pb^{2+} до $Pb(IV)$, Hg_2^{2+} до Hg^{2+} . Катионы данной группы склонны к образованию комплексных соединений. Групповым реагентом для них является 2 М раствор HCl , осаждающий Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} в виде белых осадков $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$. Осадок $AgCl$ темнеет на свету в результате фотолиза и восстановления Ag^+ до Ag . Осадок $AgCl$ растворим в концентрированных растворах HCl и хлоридов, а также легко растворяется в растворе NH_3 . Осадок Hg_2Cl_2 при действии на него NH_3 чернеет вследствие образования Hg . Осадок $PbCl_2$ растворяется в присутствии избытка хлороводородной кислоты и хлорид-ионов, а также в горячей воде.

Реакции ионов серебра

1. **Действие щелочей и аммиака.** При действии щелочей на растворы солей серебра образуется бурый осадок оксида серебра:



Этот осадок растворяется в азотной кислоте и водном растворе аммиака:



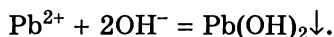
При растворении Ag_2O в растворе аммиака возможно образование взрывоопасного азидата серебра AgN_3 , поэтому указанный процесс ведут в присутствии солей аммония.

6. Реакция восстановления ионов Ag^+ до металлического серебра. Ионы серебра восстанавливаются альдегидами, аскорбиновой кислотой, ионами Fe^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} и т.д. до металлического серебра:

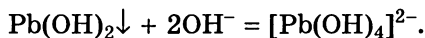
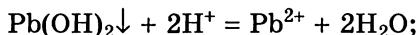


Реакции ионов свинца (II)

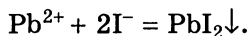
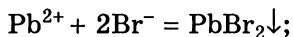
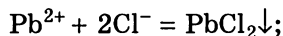
1. Действие щелочей и аммиака. При добавлении щелочей или аммиака к раствору солей свинца (II) выпадает белый осадок:



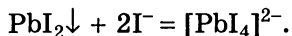
Гидроксид свинца (II) обладает амфотерными свойствами, т.е. растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



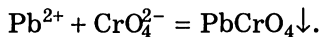
2. Растворимые галогениды образуют с ионами свинца (II) малорастворимые соединения: PbCl_2 (белый), PbBr_2 (бледно-желтый) и PbI_2 (желтый):



Осадки галогенидов свинца (II) растворимы в горячей воде и в присутствии избытка галогенид-ионов, например:

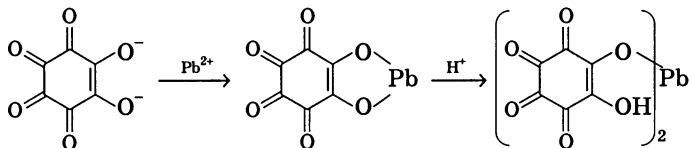


3. Хромат калия образует с ионами свинца (II) желтый осадок:

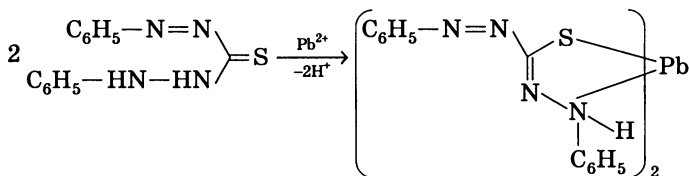


Этот осадок растворим в растворах щелочей и разбавленной азотной кислоте. В отличие от хроматов, образуемых другими катионами (Ba^{2+} , Hg^{2+}), хромат свинца не растворяется в уксусной кислоте.

4. Родизонат натрия при взаимодействии с ионами свинца образует соединение фиолетово-синего цвета. В слабокислой среде происходит образование кислой соли, имеющей красную окраску:



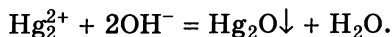
5. Дитизон дает с ионами свинца (II) комплексное соединение:



Дитизонат свинца окрашивает слой хлороформа в красный цвет.

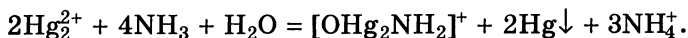
Реакции ионов ртути (I)

1. Действие щелочей. Щелочи осаждают из растворов солей ртути (I) осадок оксида ртути (I) черного цвета:

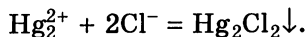


Полученный осадок растворяется в азотной кислоте.

2. Водный раствор аммиака при добавлении к растворам солей ртути (I) образует черный осадок металлической ртути:



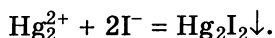
3. Растворимые хлориды образуют с ионом ртути (I) белый осадок, который нерастворим в разбавленной и растворим в концентрированной азотной кислоте:



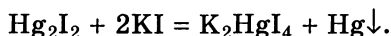
При добавлении аммиака осадок чернеет:



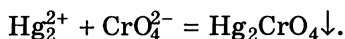
4. Растворимые иодиды образуют с ионами ртути (I) зеленоватый осадок:



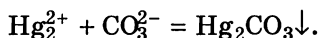
При избытке иодида образуется растворимая соль, содержащая комплексный ион $[\text{HgI}_4]^{2-}$, и выделяется металлическая ртуть:



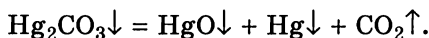
5. Хромат калия взаимодействует с ионами ртути (I) с образованием красного осадка, который не растворяется ни в растворах щелочей, ни разбавленной азотной кислоте:



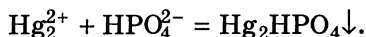
6. Карбонаты щелочных металлов образуют с ионом ртути (I) желтый осадок:



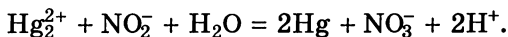
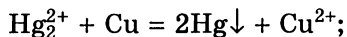
Карбонат ртути (I) неустойчив вследствие протекания такой реакции:



7. Гидрофосфат натрия образует с ионами ртути (I) белый осадок, который растворим в азотной кислоте:



8. Восстановление ртути (I) до металлической ртути. В присутствии восстановителей (Cu, SnCl₂, NaNO₂) ионы ртути (I) восстанавливаются до металлической ртути:



Анализ смеси катионов II аналитической группы. К исследуемому раствору, предварительно доведенному до нейтральной реакции, добавляют равный объем 1–2 М HCl (раствор 1). Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой (осадок 1).

Осадок 1 обрабатывают горячей водой, при этом PbCl₂ растворяется (раствор 1). Нерастворившийся осадок центрифугируют и отделяют (осадок 2). При охлаждении раствора 1 из него выделяются игольчатые кристаллы PbCl₂. С горячим раствором 1 проводят характерные реакции на ионы свинца (II) с K₂CrO₄ и KI.

Осадок 2 обрабатывают раствором аммиака: при этом AgCl растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (раствор 2) и остается

осадок 3. При наличии Hg_2^{2+} осадок 3 чернеет — его отделяют центрифугированием.

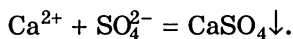
К раствору 2, содержащему аммиакат серебра, прибавляют азотную кислоту — выпадение белого осадка AgCl указывает на наличие ионов Ag^+ . При добавлении иодида калия к раствору аммиаката серебра выпадает желтый осадок AgI .

4.4.3. Третья аналитическая группа катионов

К третьей аналитической группе относятся катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Они образуют малорастворимые карбонаты, сульфаты, хроматы, фосфаты, оксалаты, фториды. В водных растворах бесцветны, к реакциям комплексообразования не склонны. Степень окисления постоянна и равна +2. Групповым реагентом для них является разбавленная серная кислота. Осадки соответствующих сульфатов не растворяются в кислотах и щелочах. Для полноты осаждения к раствору добавляют этанол (50 % от объема анализируемого раствора). Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет, соли стронция — в карминово-красный, а соли кальция — в кирпично-красный.

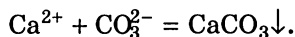
Реакции ионов кальция

1. Серная кислота в разбавленных растворах образует при взаимодействии с ионами кальция белые игольчатые кристаллы:

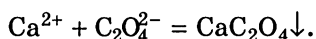


Полученный осадок растворяется в присутствии избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Растворимость осадка понижается в присутствии этанола.

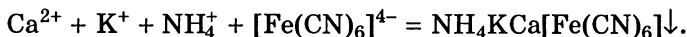
2. Карбонат аммония при взаимодействии с ионами кальция дает белый осадок, растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



3. Оксалат аммония образует с ионами кальция белый осадок, который растворяется в хлороводородной кислоте, но не растворяется в уксусной:

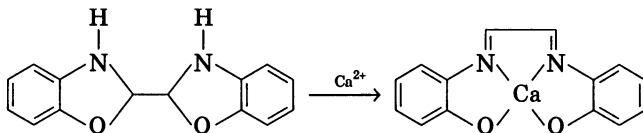


4. Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами кальция осадок белого цвета (в присутствии солей аммония образуется менее растворимая соль):



Этот осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте. Ионы Sr^{2+} не мешают обнаружению ионов Ca^{2+} . Ионы Ba^{2+} при больших количествах также образуют осадок.

5. Глиоксаль-бис-(2-гидроксианил) образует с ионами кальция окрашенное комплексное соединение. В свободном состоянии реагент находится в бесцветной бензоксазольной форме. При образовании хелата переходит в азометиновую форму:

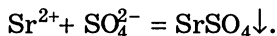


Реакцию проводят в щелочной среде. Продукт реакции экстрагируют хлороформом: хлороформный слой окрашивается в красный цвет.

6. Родизонат натрия в щелочном растворе образует с ионами кальция фиолетовый осадок состава $\text{CaC}_6\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Мешающее влияние ионов стронция и бария устраняют переводением их в сульфаты.

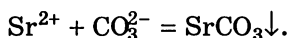
Реакции ионов стронция

1. Серная кислота, растворимые сульфаты и гипсовая вода образуют с ионами стронция осадок белого цвета, который не растворяется в кислотах и щелочах:

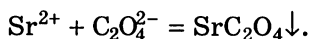


В реакцию с гипсовой водой вступают также ионы Ba^{2+} . Обнаружение ионов Sr^{2+} по реакции с гипсовой водой проводят после отделения ионов Ba^{2+} с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии CH_3COONa .

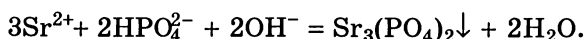
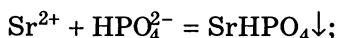
2. Карбонат аммония взаимодействует с ионами стронция с образованием растворимого в кислотах осадка белого цвета:



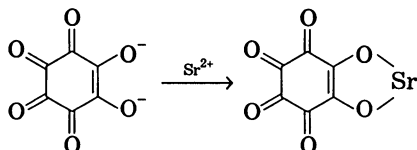
3. Оксалат аммония дает с ионами стронция осадок белого цвета, способный растворяться в минеральных и уксусной кислотах:



4. Гидрофосфат натрия взаимодействует с ионами стронция в нейтральной или щелочной среде, образуя растворимые в кислотах белые осадки, соответственно гидрофосфата и фосфата стронция:



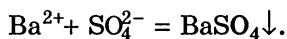
5. Родизонат натрия образует с ионами стронция соединение красно-бурого цвета:



Ионы Ca^{2+} в нейтральных и кислых растворах не реагируют с родизонатом натрия. Родизонат стронция в отличие от родизоната бария растворяется в 0,5 М HCl .

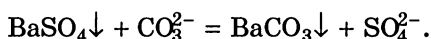
Реакции ионов бария

1. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами бария осадок белого цвета, который не растворяется в разбавленных минеральных кислотах и щелочах:

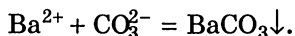


В концентрированной серной кислоте этот осадок частично растворим вследствие образования $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$.

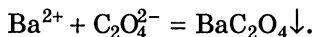
Сульфат бария, а также нерастворимые сульфаты щелочноземельных металлов переводят в раствор путем кипячения в насыщенном растворе Na_2CO_3 (мокрый способ) или путем сплавления в тигле с 5–6-кратным избытком смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 (сухой способ):



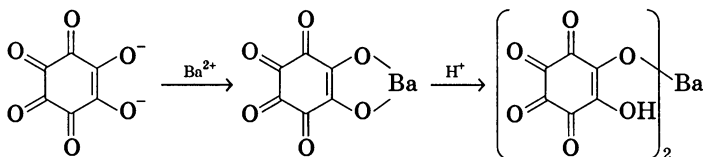
2. Карбонат аммония реагирует с ионами бария с образованием карбоната бария (осадок белого цвета), который растворим в минеральных и уксусной кислотах:



3. Оксалат аммония образует с ионами бария белый осадок, растворимый в хлороводородной и азотной кислотах, а также в уксусной кислоте (при кипячении):

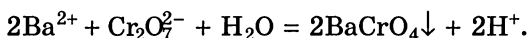
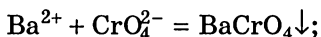


4. Родизонат натрия образует с ионами бария соединение красного цвета:



Реакцию проводят на фильтровальной бумаге. При обработке окрашенного пятна 0,5 М раствором HCl образуется гидрородизонат бария и пятно розовеет. Мешают обнаружению сульфаты и хроматы, связывающие ионы бария.

5. Хромат и дихромат калия при взаимодействии с ионом бария дают осадок хромата бария желтого цвета:



Реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ проводят при pH 5 (ацетатный буферный раствор). Хроматы стронция и кальция при таком значении pH в осадок не выпадают.

Анализ смеси катионов III аналитической группы. Осаждение катионов III аналитической группы проводят 2 М H_2SO_4 в присутствии этанола при нагревании на водяной бане (раствор 1). Осадок центрифугируют (осадок 1) и промывают водой, содержащей сульфат-ионы.

Перевод сульфатов в карбонаты проводят посредством многократной обработки осадка 1 насыщенным раствором карбоната

натрия при нагревании. Осадок карбонатов отделяют центрифугированием (осадок 2) и промывают водой. Осадок 2 растворяют в 2 М CH_3COOH и в полученном растворе обнаруживают катионы III аналитической группы.

Обнаружение ионов бария проводят по реакции с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии CH_3COONa . Если выпадает желтый осадок, то ионы бария осаждают в виде BaCrO_4 и отделяют центрифугированием (осадок 3), при этом в растворе остаются ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} (раствор 2). Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мешают обнаружению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , поэтому раствор 2 обрабатывают при нагревании раствором карбоната аммония. Выпавший осадок карбонатов стронция и кальция центрифугируют (осадок 4).

Осадок 4 растворяют при нагревании в 2 М CH_3COOH (раствор 3). К раствору 3 прибавляют насыщенный раствор сульфата аммония и нагревают. Выпавший осадок SrSO_4 отфильтровывают (осадок 5). Фильтрат содержит ионы $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ (раствор 4).

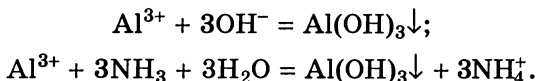
Раствор 4 упаривают до небольшого объема и проводят обнаружение ионов кальция по реакции с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадение белого осадка, нерастворимого в уксусной кислоте, указывает на наличие ионов Ca^{2+} .

4.4.4. Четвертая аналитическая группа катионов

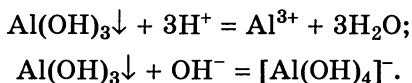
К четвертой аналитической группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Они образуют малорастворимые гидроксиды, фосфаты, сульфиды. Сульфиды и карбонаты алюминия и хрома при взаимодействии с водой образуют гидроксид металла и, соответственно, H_2S или CO_2 . В водных растворах катионы данной группы — за исключением $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — бесцветны. Гидратированные катионы IV аналитической группы обладают выраженными кислотными свойствами и образуют комплексные соединения, например $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Ионы Al^{3+} и Zn^{2+} имеют постоянную степень окисления. Ионы Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Групповым реагентом для них является раствор NaOH , в избытке которого гидроксиды катионов IV аналитической группы, обладающие амфотерными свойствами, растворяются с образованием гидроксокомплексов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Реакции ионов алюминия

1. Щелочи и аммиак. При добавлении растворов щелочей или аммиака к раствору соли алюминия образуется белый осадок гидроксида алюминия:



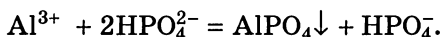
Этот осадок растворяется в кислотах и щелочах (а также частично в растворе NH_3 — в зависимости от его pH, устойчивых аммиачных комплексов алюминий не образует):



При добавлении к щелочному раствору $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ хлорида аммония pH раствора понижается и выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:

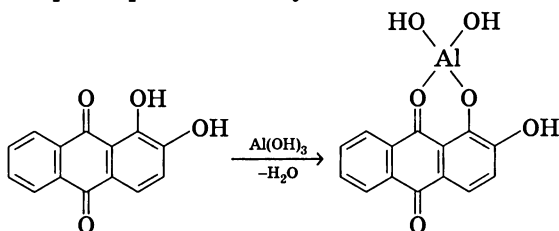


2. Гидрофосфат натрия образует с ионами алюминия осадок фосфата алюминия белого цвета:

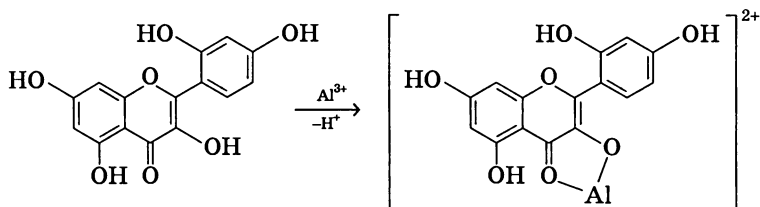


Этот осадок растворяется в минеральных кислотах и щелочах, но не растворяется в уксусной кислоте.

3. Ализарин дает с ионами алюминия внутрикомплексное соединение красного цвета. Реакцию образования данного соединения проводят в присутствии аммиака. Однако при $\text{pH} > 5,2$ сам ализарин имеет красно-фиолетовую окраску, поэтому к раствору добавляют уксусную кислоту, чтобы заметить окраску продукта реакции после ее проведения. При $\text{pH} < 3,7$ ализарин окрашен в желтый цвет. Образующееся внутрикомплексное соединение не растворяется в уксусной кислоте. Реакцию выполняют в пробирке или на фильтровальной бумаге:

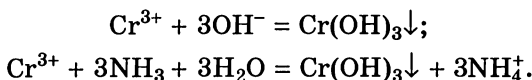


4. Морин при взаимодействии с ионами алюминия в нейтральном или уксуснокислом растворе образует соединение зеленого цвета, обладающее интенсивной флуоресценцией:

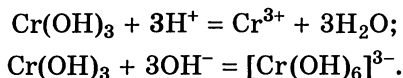


Реакции ионов хрома (III)

1. Действие щелочей и аммиака на растворы солей хрома (III) вызывает образование осадка гидроксида хрома (III) серо-зеленого цвета:

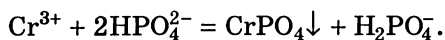


Этот осадок растворяется в кислотах и щелочах:



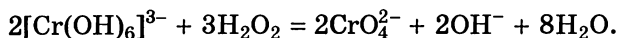
Ион Cr^{3+} образует растворимые в воде аммиачные комплексы оранжевого цвета, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, однако реакция их образования протекает очень медленно.

2. Гидрофосфат натрия при взаимодействии с ионами хрома (III) образует осадок фосфата хрома (III) бледно-зеленого цвета:

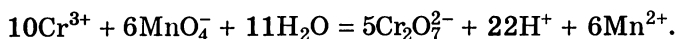


Этот осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах.

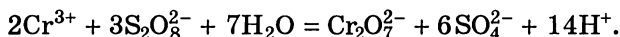
3. Окисление Cr (III) до Cr (VI). Для окисления Cr^{3+} до CrO_4^{2-} в щелочной среде можно использовать пероксид водорода, пероксид натрия, хлор или бром. При этом окраска раствора изменяется от зеленой до желтой:



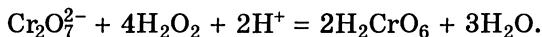
В кислой среде (HNO_3 , H_2SO_4) ионы Cr^{3+} можно окислить до ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с помощью перманганата калия или персульфата аммония. Раствор при этом приобретает оранжевую окраску:



Реакцию окисления ионов Cr^{3+} персульфатом аммония проводят при нагревании в азотнокислой среде в присутствии AgNO_3 (катализатор):



4. Образование надхромовых кислот. При действии пероксида водорода на раствор, содержащий дихромат-ионы, образуются надхромовые кислоты, например H_2CrO_6 :

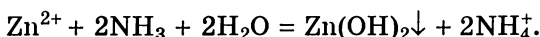
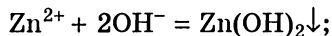


В водном растворе надхромовые кислоты быстро разрушаются с образованием Cr^{3+} и O_2 . В этилацетате, диэтиловом эфире, амиловом спирте они значительно более устойчивы. При добавлении указанных органических растворителей надхромовые кислоты переходят в органическую фазу и окрашивают ее в синий цвет.

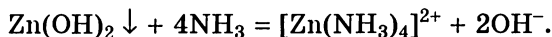
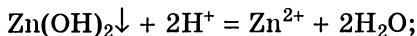
5. Реакции осаждения ионов CrO_4^{2-} . Ионы CrO_4^{2-} образуют с ионами Ag^+ , Ba^{2+} и Pb^{2+} малорастворимые соединения: Ag_2CrO_4 (кирпично-красный), BaCrO_4 (желтый), PbCrO_4 (желтый).

Реакции ионов цинка

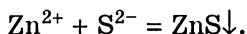
1. Щелочи и аммиак. При действии щелочей и аммиака на растворы солей цинка образуется белый осадок гидроксида цинка:



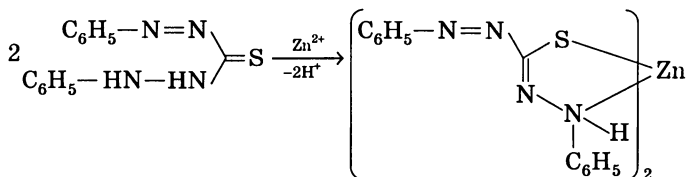
Этот осадок растворяется в кислотах, щелочах и растворе NH_3 :



2. Сульфид натрия образует с ионами цинка белый осадок сульфида цинка, растворимый в минеральных кислотах:

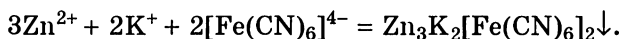


3. Дитизон реагирует с ионами цинка с образованием комплексного соединения:



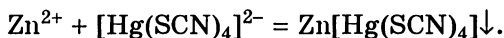
В результате реакции цвет органической фазы (хлороформ, тетрагидрометан) изменяется от зеленого до красного. Дитизонат цинка может образовываться как в щелочной, так и в нейтральной и слабокислой средах. В щелочной среде в красный цвет окрашивается не только органическая, но и водная фаза (в отличие от дитизонатов других металлов).

4. Гексацианоферрат (II) калия при взаимодействии с ионами цинка образует осадок белого цвета:



Этот осадок нерастворим в разбавленных минеральных кислотах, но растворяется в щелочах.

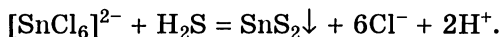
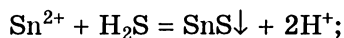
5. Тетрароданомеркурат (II) аммония дает с ионами цинка тетрароданомеркурат (II) цинка, кристаллы которого имеют вид крестов и дендритов:



Тетрароданомеркурат (II) цинка ускоряет образование осадка аналогичного соединения кобальта, окрашенного в синий цвет. Образующийся смешанный осадок окрашен в голубой или синий цвет.

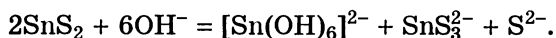
Реакции ионов олова (II) и олова (IV)

1. Сероводород в кислых растворах образует с ионами олова (II) и олова (IV) осадки бурого (SnS) и желтого (SnS_2) цвета:

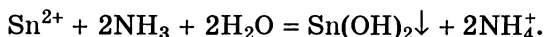


Эти осадки растворяются в концентрированной HCl . Осадок SnS_2 — в отличие от SnS — растворяется в растворах сульфидов

и полисульфидов щелочных металлов и аммония, а также в растворах KOH и NaOH:

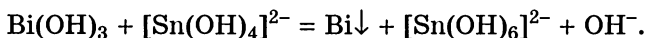
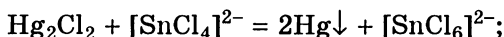
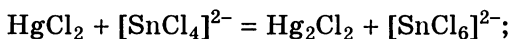


2. Аммиак осаждает из растворов солей Sn (II) и Sn (IV) белые осадки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$:

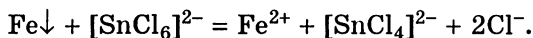


Эти осадки не растворяются в избытке аммиака.

3. Реакции окисления-восстановления. Ион Sn^{2+} — сильный восстановитель ($E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$). Характерными реакциями для солей олова (II) является восстановление ими ртути (II) и висмута (III):



Восстановить Sn (IV) до Sn (II) можно с помощью металлического железа:



4. Фосфомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ восстанавливается ионами Sn (II) до молибденовой сини.

Анализ смеси катионов IV аналитической группы. Часть исследуемого раствора обрабатывают в фарфоровой чашке растворами пероксида водорода и гидроксида натрия при нагревании. Образующиеся гидроксиды катионов IV группы растворяются (раствор 1). В растворе 1 находятся ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

При добавлении к раствору 1 раствора хлорида аммония и нагревании в осадок выпадают $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, которые отделяют центрифугированием (осадок 1). В растворе остаются ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и CrO_4^{2-} (раствор 2). Осадок 1 растворяют в 2 M HCl и в полученном растворе обнаруживают ионы алюминия и олова (IV).

Раствор 2, содержащий ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ и CrO_4^{2-} , обрабатывают раствором карбоната натрия. Выпавший осадок содержит

$Zn_2(OH)_2CO_3$ (осадок 2), в растворе остаются ионы CrO_4^{2-} (раствор 3). Осадок 2 центрифугируют, растворяют в 2 М HCl и в полученном растворе обнаруживают ионы цинка. В растворе 3, оставшемся после отделения осадка $Zn_2(OH)_2CO_3$, открывают ионы CrO_4^{2-} .

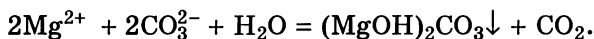
4.4.5. Пятая аналитическая группа катионов

К пятой аналитической группе относятся ионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb (III) и Sb (V). Они образуют малорастворимые гидроксиды, карбонаты, сульфиды (кроме Mg^{2+}) и фосфаты. Растворы солей магния, висмута (III) и сурьмы (III, V) бесцветны. Растворы солей Fe (II) имеют бледно-зеленую окраску, Fe (III) — от желтой до коричневой (вследствие образования гидроксокомплексов, так как гидратированный ион железа (III) — бледно-фиолетовый), а Mn (II) — бледно-розовую окраску. Разбавленные растворы солей Fe (II) и Mn (II) бесцветны. Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb (III) и Sb (V) способны образовывать комплексные соединения, например $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SbCl_6]^{3-}$, $[SbCl_6]^-$, $[BiI_4]^-$. Все катионы данной группы (кроме Mg^{2+}) проявляют окислительно-восстановительные свойства: Fe^{3+} , Bi(V), Sb (V) — окислители; Fe^{2+} , Sb (III) — восстановители.

Групповым реагентом для этих ионов является раствор аммиака, под действием которого выпадают в осадок гидроксиды: белые $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $SbO(OH)_3$ и красно-бурый $Fe(OH)_3$. Окраска $Fe(OH)_2$ с течением времени изменяется до зеленой, а затем образуется красно-бурый $Fe(OH)_3$. Осадки этих гидроксидов растворяются в кислотах и не растворяются в избытке щелочи и аммиака.

Реакции ионов магния

1. Растворимые карбонаты образуют с ионами магния белый аморфный осадок, который растворяется в кислотах:



2. Гидрофосфат натрия в зависимости от условий образует с ионами магния различные продукты. Для того чтобы произошло образование белого кристаллического осадка $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$,

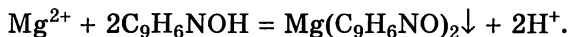
реакцию необходимо проводить при $\text{pH} \approx 9$ (аммиачный буферный раствор):



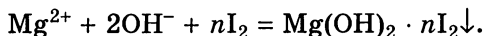
При взаимодействии ионов Mg^{2+} и HPO_4^{2-} в нейтральной среде образуется аморфный осадок MgHPO_4 , а при $\text{pH} > 10$ — также аморфный $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Кроме того, в щелочной среде образуется также $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При микрокристаллоскопическом обнаружении ионов Mg^{2+} в виде MgNH_4PO_4 форма кристаллов зависит от концентрации взаимодействующих веществ и скорости кристаллизации. При медленной кристаллизации из разбавленных растворов образуются кристаллы в форме призм, а при быстрой кристаллизации — в форме звездочек или дендритов.

3. 8-Гидроксихинолин образует с ионами магния зеленовато-желтый кристаллический осадок:

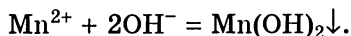


4. Реакция Петрашеня. Гидроксид натрия в присутствии иода выделяет из растворов солей магния красно-бурый осадок. Считают, что при этой реакции на поверхности осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ адсорбируется молекулярный иод:



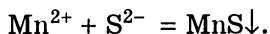
Реакции ионов марганца (II)

1. Щелочи осаждают из растворов солей марганца (II) бледно-розовый осадок гидроксида марганца (II):

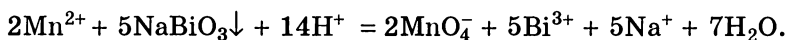


Этот осадок растворим в кислотах и нерастворим в щелочах. На воздухе быстро приобретает бурую окраску вследствие окисления Mn^{2+} до $\text{Mn}(\text{IV})$.

2. Сульфид натрия взаимодействует с ионами марганца (II) с образованием растворяющегося в кислотах сульфида марганца желтовато-розового цвета:

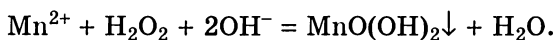


3. Висмутат натрия окисляет ионы марганца (II) до перманганат-ионов:

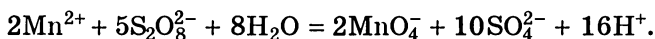


Данную реакцию проводят в азотнокислой среде на холоду: в результате раствор приобретает розовато-фиолетовую окраску.

4. Пероксид водорода в щелочной среде окисляет ионы марганца (II) до ионов марганца(IV):

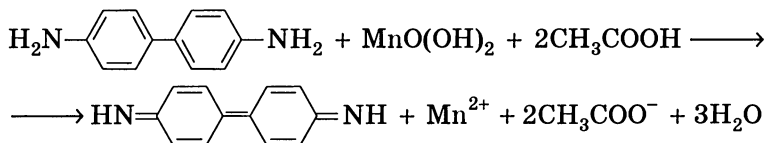
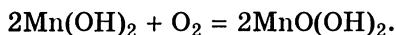
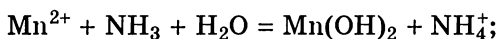


5. Персульфат аммония в кислой среде (1 М H_2SO_4 или 2 М HNO_3) в присутствии катализатора (Ag^+) окисляет ионы Mn^{2+} до MnO_4^- :



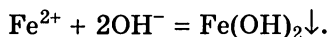
Для создания кислой среды нельзя использовать хлороводородную кислоту, так как ионы Cl^- обладают восстановительными свойствами и, кроме того, образуют с ионами Ag^+ малорастворимое соединение.

6. Бензидин. В основе этой реакции лежит окисление Mn^{2+} до Mn(IV) кислородом воздуха в щелочной среде. Образовавшийся $\text{MnO}(\text{OH})_2$ окисляет бесцветный бензидин до окрашенного в синий цвет хинонимина:



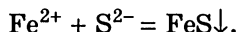
Реакции ионов железа (II)

1. Щелочи при действии на растворы солей железа (II) без доступа воздуха образуют осадок гидроксида железа (II) белого цвета. Грязно-зеленая окраска обусловлена его частичным окислением:

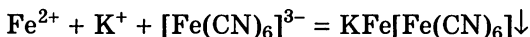


Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворим в кислотах.

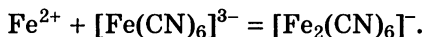
2. Сульфид натрия образует с ионами железа (II) осадок черного цвета, растворимый в минеральных кислотах:



3. Гексацианоферрат (III) калия образует с ионами железа (II) осадок синего цвета («турнбулеву синь»):

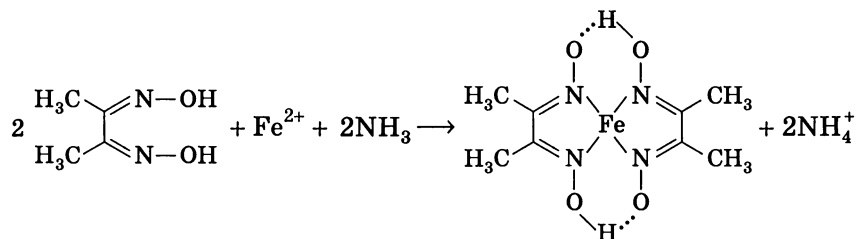


или



Полученный осадок нерастворим в кислотах, но разрушается щелочами. Он имеет тот же состав, что и продукт взаимодействия Fe^{3+} с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

4. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачном буферном растворе взаимодействует с ионами железа (II) с образованием внутрикислотного соединения красного цвета:

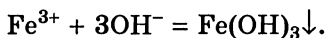


При действии на это соединение окислителей, например H_2O_2 , ионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , и красная окраска исчезает.

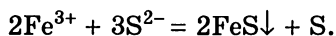
Определению ионов железа (II) мешают ионы Fe^{3+} и Ni^{2+} : в аммиачном буферном растворе образуется красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а ионы Ni^{2+} , взаимодействуя с диметилглиоксимом, дают красный осадок. Для устранения мешающего влияния ионов Fe^{3+} добавляют винную кислоту, а ионы Ni^{2+} связывают с помощью KCN в бесцветные комплексные ионы $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Реакции ионов железа (III)

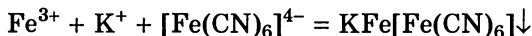
1. Щелочи. При действии щелочей на растворы солей железа (III) выпадает растворимый в кислотах красно-бурый осадок гидроксида железа (III):



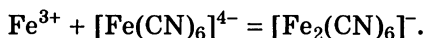
2. Сульфид натрия взаимодействует с ионами железа (III) с образованием FeS и коллоидной серы (ион Fe^{3+} обладает окислительными свойствами, а ион S^{2-} — восстановительными):



3. Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами железа (III) малорастворимое соединение синего цвета («берлинскую лазурь»):

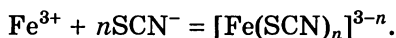


или



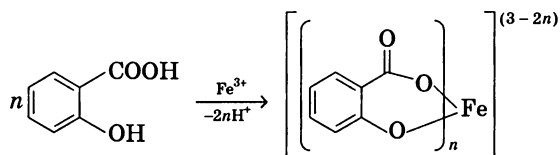
Этот осадок не растворяется в кислотах, но разрушается щелочами. Он имеет те же состав и окраску, что и продукт реакции ионов Fe^{2+} с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, т.е. состав «турнбулевой сини» соответствует составу «берлинской лазури».

4. Тиоцианат калия или аммония образует с ионами железа (III) комплексные соединения:

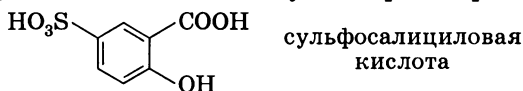


В результате образования тиоцианатных комплексов железа (III) раствор приобретает темно-красную окраску. При добавлении к продукту реакции фторидов, оксалатов, цитратов, фосфорной кислоты и других веществ, образующих с Fe^{3+} неокрашенные комплексы, окраска раствора исчезает.

5. Салициловая и сульфосалициловая кислоты в зависимости от условий реагируют с ионами железа (III) с образованием комплексов различного состава: при pH 1,8–2,5 образуется буро-фиолетовый моносалицилат железа, при pH 4–7 — красно-бурый дисалицилат железа, при pH 8–11,5 — желтый трисалицилат железа:

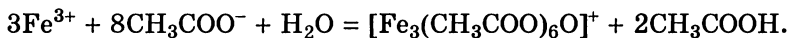


Сульфогруппа не принимает участия в процессе комплексообразования. Преимуществом сульфосалициловой кислоты по сравнению с салициловой является ее лучшая растворимость в воде:



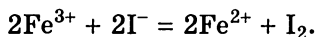
Условия проведения реакций с сульфосалициловой и салициловой кислотами одинаковы, так как значения pK_a сульфосалициловой ($pK_{a,2} = 2,86$; $pK_{a,3} = 11,74$) и салициловой ($pK_{a,1} = 2,97$; $pK_{a,2} = 13,59$) кислот близки.

6. Ацетаты щелочных металлов и аммония с ионами железа (III) на холоду образуют соединение красного цвета:



При кипячении раствора выделяется бурый хлопьевидный осадок.

7. Иодид калия восстанавливает ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} — появляется бурая окраска вследствие выделения иода:



Реакции ионов сурьмы (III) и сурьмы (V)

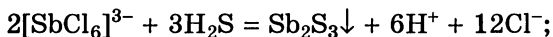
1. Протолитическое осаждение. При разбавлении водой кислых растворов солей сурьмы (III) и сурьмы (V) выпадают белые осадки:



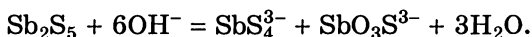
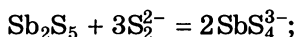
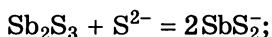
В отличие от BiOCl осадок SbOCl растворяется в присутствии винной кислоты:



2. Сульфид натрия и сероводород образуют с солями сурьмы (III) и сурьмы (V) оранжевые осадки сульфида сурьмы (III) и сульфида сурьмы (V):



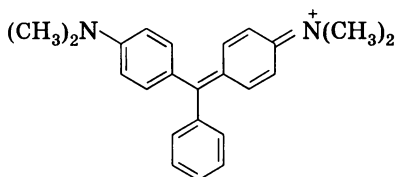
Эти осадки растворяются в щелочах, концентрированной хлороводородной кислоте, а также в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония:



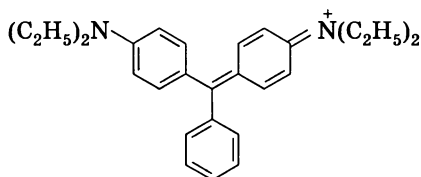
3. Восстановление сурьмы (III) до металлической сурьмы. Алюминий, олово и цинк восстанавливают в кислом растворе соединения сурьмы (III) до металлической сурьмы:



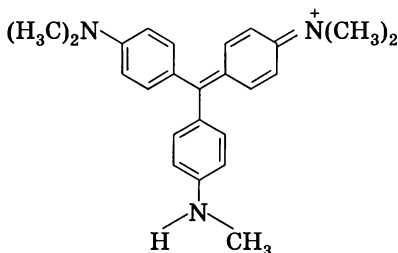
4. Малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый и метиловый фиолетовый относятся к трифенилметановым красителям. Ниже представлены формулы катионов указанных веществ:



малахитовый
зеленый

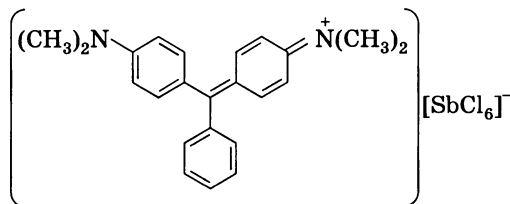


бриллиантовый
зеленый



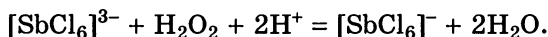
метиловый фиолетовый

Эти реагенты образуют с хлоридным комплексом сурьмы (V) внешнесферные комплексы, например

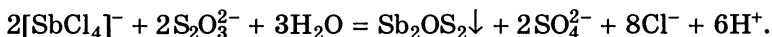


Продукт реакции экстрагируют толуолом или бензолом: слой органического растворителя окрашивается в зеленый цвет (в случае метилового фиолетового — в сине-фиолетовый цвет).

Хлоридный комплекс сурьмы (III) не образует экстрагирующегося соединения с катионными красителями, поэтому Sb(III) окисляют до Sb(V) действием H_2O_2 , NaNO_2 и т.д.:

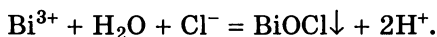


5. Тиосульфат натрия образует с солями сурьмы (III) красный осадок «сурьмяной киновари» — Sb_2OS_2 :

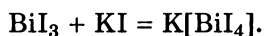


Реакции ионов висмута (III)

1. Протолитическое осаждение. При разбавлении водой кислых растворов солей висмута (III), например BiCl_3 , выпадает белый осадок хлорида висмутила:



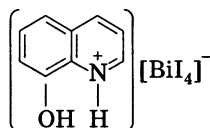
2. Иодид калия образует с ионами висмута (III) осадок черного цвета, который взаимодействует с избытком реагента с образованием растворимого комплексного соединения оранжевого цвета:



При разбавлении раствора снова выпадает черный осадок BiI_3 (при сильном разбавлении происходит образование оранжевого осадка BiOI).

Раствор $\text{K}[\text{BiI}_4]$ (реактив Драгендорфа) применяется в фармацевтическом и химико-токсикологическом анализе в качестве общеалкалоидного осадительного реагента.

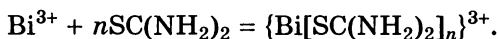
3. Иодид калия и 8-гидроксихинолин. При взаимодействии ионов висмута (III) с иодид-ионами образуется $[\text{BiI}_4]^-$, который затем образует с катионом 8-гидроксихинолина оранжево-красный осадок:



Проведению указанной реакции мешают вещества, окисляющие иодид-ионы до I_2 , например ионы Fe^{3+} . Для маскирования

ионов Fe^{3+} добавляют аскорбиновую кислоту или другие восстановители.

4. Тиомочевина образует с ионами висмута (III) окрашенные в лимонно-желтый цвет комплексные ионы:



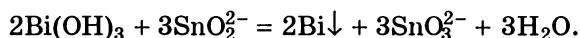
Наиболее интенсивную окраску имеет $\{\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_9\}^{3+}$. Образующиеся соединения довольно непрочны, поэтому реакцию проводят в присутствии избытка реагента.

5. Дихромат калия при взаимодействии с ионами висмута (III) дает дихромат висмутила желтого цвета:



Полученный осадок растворяется в кислотах и не растворяется в щелочах.

6. Станниты калия и натрия в щелочной среде восстанавливают ионы висмута (III) до металлического висмута (черный осадок):



При нагревании сильнощелочных растворов солей олова (II) возможно образование черного осадка металлического олова:



Анализ смеси катионов V аналитической группы. Вначале проводят предварительные испытания — обнаруживают ионы железа (II) с помощью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и железа (III) с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_4SCN .

После проведения предварительных испытаний исследуемый раствор разбавляют водой и отделяют центрифугированием осадки основных солей висмута и сурьмы (осадок 1). В растворе будут находиться ионы Mg^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} (раствор 1).

Осадок 1 обрабатывают винной кислотой и в образующемся растворе обнаруживают ионы сурьмы, используя тиосульфат натрия и малахитовый зеленый. Оставшийся осадок BiOCl отделяют центрифугированием (осадок 2).

Осадок 2 растворяют в 2 М HNO_3 и обнаруживают ионы висмута (III) при помощи KI .

К раствору 1 добавляют гидроксид натрия и пероксид водорода: в осадок выпадают $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Осадок отделяют центрифугированием (осадок 3).

Осадок 3 обрабатывают хлоридом аммония. При этом $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется (раствор 2) и в полученном растворе обнаруживают ионы магния посредством реакции с 8-гидроксихинолином. Оставшийся осадок отделяют центрифугированием (осадок 4).

Осадок 4 обрабатывают 2 М HNO_3 : в раствор переходят ионы Fe^{3+} (раствор 3), в осадке остается $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (осадок 5).

Осадок 5 отделяют центрифугированием и растворяют в азотной кислоте в присутствии пероксида водорода (раствор 4). В растворе 4 обнаруживают ионы марганца (II), используя реакцию их окисления до MnO_4^- .

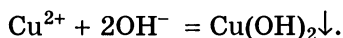
В растворе 3 обнаруживают ионы железа (III), проводя реакции с NH_4SCN и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4.4.6. Шестая аналитическая группа катионов

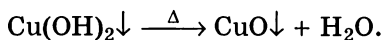
К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+} . Они образуют малорастворимые сульфиды, карбонаты, оксалаты, фосфаты, арсенаты, силикаты, хроматы, а также иодиды — медь (I) и ртуть (II). Большинство их растворимых в воде солей окрашены: соли никеля — зеленые, кобальта — красные, меди — синие. Характерным свойством катионов VI группы является способность образовывать комплексные соединения, в том числе внутриклеточные соединения с органическими реагентами. Все катионы VI аналитической группы (за исключением Cd^{2+}) участвуют в реакциях окисления-восстановления. Ионы Hg^{2+} и Cu^{2+} проявляют себя как окислители, ионы Co^{2+} и Ni^{2+} — как восстановители. Групповым для них реагентом является раствор аммиака. Гидроксиды катионов данной группы растворяются в избытке аммиака с образованием окрашенных аммиачных комплексов (катионы гексаамминкадмия (II) и тетраамминртути (II) — бесцветные).

Реакции ионов меди (II)

1. Щелочи. При действии щелочей на растворы солей меди (II) образуется осадок гидроксида меди (II) голубого цвета:

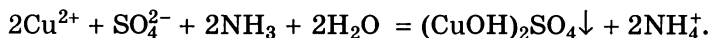


При нагревании этот осадок чернеет:



Гидроксид меди (II) растворяется в кислотах и — при нагревании — в концентрированных растворах щелочей.

2. Аммиак вначале осаждает из раствора соли меди (II) голубо-шито-зеленую основную соль. Например, в случае сульфата меди (II):

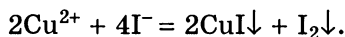


При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется. Раствор приобретает синюю окраску:

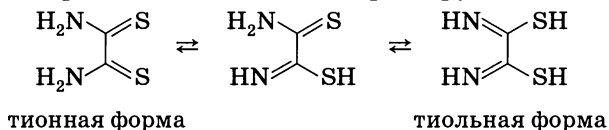


При подкислении раствора комплексное соединение разрушается, а окраска раствора становится голубой.

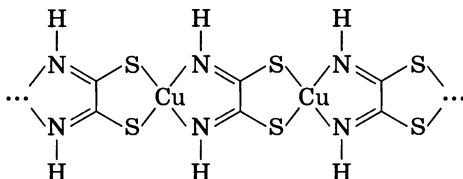
3. Иодид калия окисляется ионами меди (II). В результате реакции образуется грязно-желтый осадок, содержащий CuI (белый) и I₂ (бурый):



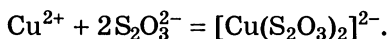
4. Рубеановодородная кислота (дитиооксамид) образует прочные внутрикомплексные соединения со многими ионами металлов, сульфиды которых плохо растворимы в воде. В кристаллическом состоянии реагент находится в тионной форме, в растворе — в виде смеси таутомеров. С ионами металлов реагирует тиольная форма:



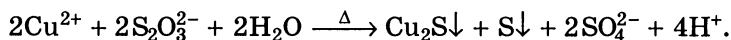
Продукт реакции ионов меди (II) с рубеановодородной кислотой окрашен в черный или оливково-зеленый цвет. Возможная его формула такова:



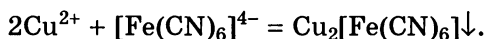
5. Тиосульфат натрия при добавлении к водному раствору соли меди (II) образует бесцветный комплекс:



При нагревании смеси подкисленного раствора соли меди (II) с раствором тиосульфата натрия протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой выпадает осадок темно-бурого цвета:

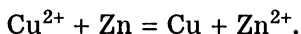


6. Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами меди (II) красно-коричневый осадок:



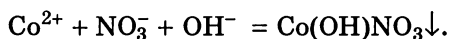
Указанную реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде. Образующийся осадок растворяется в растворе аммиака и разрушается щелочью.

7. Металлы (Fe, Zn и др.) восстанавливают ионы меди (II) до металлической меди:

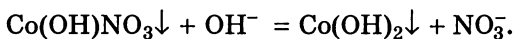


Реакции ионов кобальта (II)

1. Щелочи. При добавлении щелочи к раствору соли Co(II), например $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, выпадает осадок основной соли синего цвета:

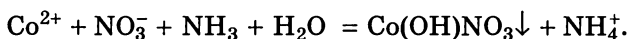


При добавлении избытка щелочи или нагревании окраска осадка изменяется от синей до розовой:



Затем на воздухе окраска осадка постепенно изменяется до темно-бурой вследствие окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $\text{Co}(\text{OH})_3$.

2. Аммиак при взаимодействии с ионами кобальта (II) вначале образует малорастворимую основную соль синего цвета:

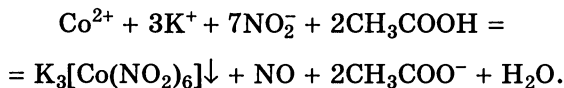


При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется. Раствор приобретает грязно-желтую окраску:

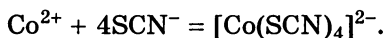


На воздухе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ постепенно окисляется до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеющего красноватую окраску.

3. Нитрит калия в уксуснокислом растворе окисляет ионы Co^{2+} до Co^{3+} , которые образуют с избытком нитрит-ионов желтый кристаллический осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Протеканию данной реакции мешает присутствие окислителей или восстановителей:

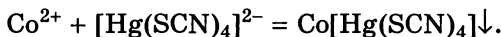


4. Тиоцианат калия или аммония образует с ионами кобальта (II) комплексное соединение синего цвета:

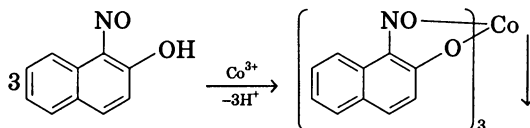


Следует отметить, что в данном случае необходим избыток тиоцианат-ионов, так как образующийся комплекс неустойчив. Проведению рассматриваемой реакции мешают ионы Fe^{3+} . Образующийся комплекс экстрагируется амиловым спиртом и некоторыми другими органическими растворителями.

5. Тетрароданомеркурат (II) аммония образует с ионами кобальта (II) осадок синего цвета. Ионы Zn^{2+} ускоряют его образование:



6. α -Нитрозо- β -нафтол (1-нитрозо-2-нафтол) (реактив Ильинского) окисляет Co^{2+} до Co^{3+} , а затем образует с последним внутримолекулярное соединение красно-бурого цвета:

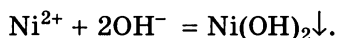


Выпадающий осадок не растворяется в минеральных кислотах. Проведению реакции мешают ионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , образующие аналогичные соединения, которые, однако, растворяются в минеральных кислотах.

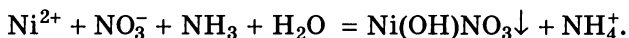
7. Рубеановодородная кислота при взаимодействии с ионами кобальта (II) образует соединение коричневого цвета. Возможный состав образующегося продукта, по-видимому, таков же, как и в случае ионов меди (II).

Реакции ионов никеля (II)

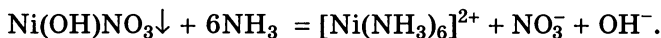
1. Щелочи. При действии щелочей на растворы солей никеля (II) образуется растворимый в кислотах зеленый осадок гидроксида никеля (II):



2. Аммиак вначале образует с солями никеля (II) зеленый осадок основной соли, например гидроксонитрата никеля (II):



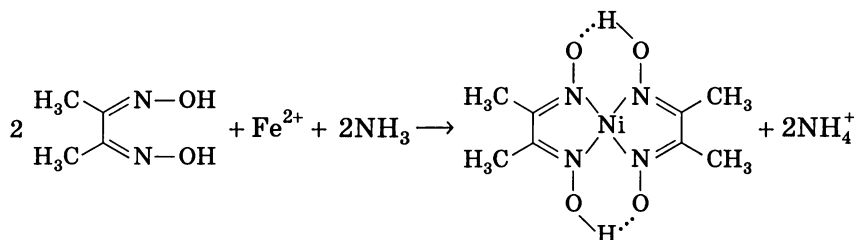
При дальнейшем добавлении аммиака этот осадок растворяется с образованием аммиачного комплекса никеля (II) синего цвета:



3. Гидрофосфат калия образует с ионами никеля (II) зеленый осадок, растворимый в кислотах и в растворе аммиака:



4. Диметилглиоксим взаимодействует с ионами никеля (II) при pH 5–10 с образованием внутрикислотного соединения красного цвета:



Осадок диметилглиоксимата никеля (II) растворим в сильных кислотах; при действии щелочей он разрушается с образованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

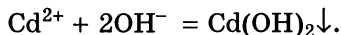
Проведению данной реакции мешают ионы Fe^{2+} , образующие с реагентом аналогичный комплекс красного цвета. Поэтому ионы Fe^{2+} окисляют пероксидом водорода или азотной кислотой до ионов Fe^{3+} , которые, в свою очередь, маскируют фторид- или фосфат-ионами.

5. Рубеановодородная кислота при взаимодействии с ионами никеля (II) образует соединение синего или сине-фиолетового цвета. Возможный состав образующегося продукта таков же, как и в случае ионов меди (II).

6. α -Нитрозо- β -нафтол образует с ионами никеля (II) бурый осадок $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOO}_2)_2\text{Ni}$, растворимый в минеральных кислотах (в отличие от осадка, образуемого ионами Co^{3+}).

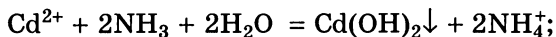
Реакции ионов кадмия

1. Щелочи реагируют с солями кадмия с образованием гидроксида кадмия белого цвета:

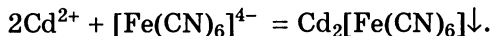


Этот осадок растворим в кислотах.

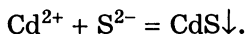
2. Аммиак образует с ионами кадмия осадок гидроксида кадмия, который при дальнейшем добавлении аммиака растворяется с образованием бесцветного аммиачного комплекса:



3. Гексацианоферрат (II) калия дает с ионами кадмия белый аморфный осадок:

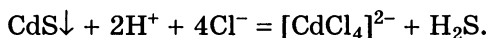


4. Сульфид натрия в нейтральных и слабощелочных растворах при комнатной температуре образует с ионами кадмия осадок лимонно-желтого или оранжевого цвета:



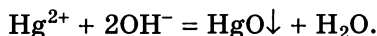
Цвет осадка CdS зависит от условий осаждения (температура, кислотность); в кислых растворах при нагревании его окраска изменяется от оранжевой до черной.

Указанный осадок растворяется при нагревании в минеральных кислотах:

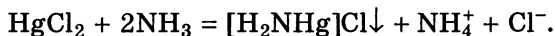


Реакции ионов ртути (II)

1. Щелочи взаимодействуют с растворами солей ртути (II) с образованием осадка оксида ртути (II) желтого цвета:



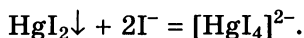
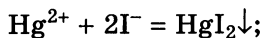
2. Аммиак реагирует с хлоридом ртути (II) с образованием малорастворимого амидохлорида ртути (II):



Осадок амидохлорида ртути растворим в избытке аммиака в присутствии солей аммония:

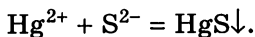


3. Иодид калия дает с ионами ртути (II) осадок оранжево-красного цвета, а при избытке реагента — бесцветный растворимый комплекс:

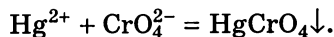


При добавлении к полученному раствору аммиака выпадает красно-бурый осадок.

4. Сульфид натрия образует с ионами ртути (II) нерастворимый в кислотах осадок черного цвета:

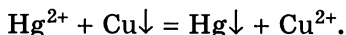


5. Хромат калия образует с ионами ртути (II) желтый осадок:

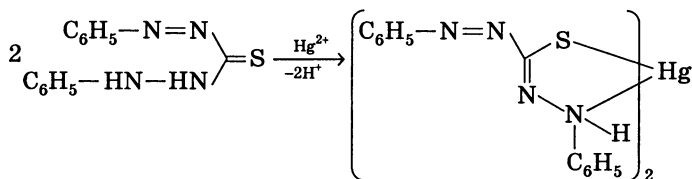


С течением времени этот осадок краснеет (вследствие образования основной соли).

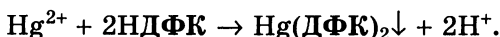
6. Восстановление Hg^{2+} до металлической ртути. Данную реакцию проводят на поверхности медной пластинки. Аналитический эффект — появление серебристого налета металлической ртути:



7. Дитизон с ионами ртути (II) в кислой среде образует дитизонат ртути, окрашивающий хлороформный слой в желто-оранжевый цвет:



8. Дифенилкарбазид и дифенилкарбазон (ДФК) взаимодействуют с ионами ртути (II) с образованием комплексного соединения сине-фиолетового цвета:



Реакцию следует проводить при pH 1–3: для достижения такого значения pH используют HNO_3 (добавлять HCl нельзя, так как образующийся HgCl_2 не реагирует с дифенилкарбазидом).

Анализ смеси катионов VI аналитической группы. Под действием тиосульфата натрия и серной кислоты при нагревании ионы Hg^{2+} и Cu^{2+} осаждаются в виде HgS и Cu_2S . Осадок отделяют центрифугированием (осадок 1). В растворе остаются ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} (раствор 1).

Осадок 1 обрабатывают азотной кислотой при нагревании: Cu_2S растворяется, ионы Cu^+ окисляются азотной кислотой до Cu^{2+} (раствор 2). Нерастворившийся осадок отделяют и растворяют в HCl и KI при нагревании (раствор 3). С раствором 3 проводят характерные реакции на ионы ртути (II). Обнаружение ионов меди (II) в растворе 2 проводят посредством реакций с раствором аммиака, рубановодородной кислотой и др.

Раствор 1 делят на 3 части и проводят реакции: с KNO_2 и CH_3COOH (ионы Co^{2+}); с NH_3 и диметилглиоксимом (ионы Ni^{2+}); с H_2S (ионы Cd^{2+}).

4.4.7. Анализ смеси катионов I–VI аналитических групп

1. Предварительные испытания

1. Определение pH (при анализе водорастворимых веществ).
2. Обнаружение катионов первой группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Li^+).
3. Обнаружение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .
4. Проведение с отдельными порциями исследуемого раствора проб на катионы II–VI групп с соответствующими групповыми реагентами (HCl , H_2SO_4 , NaOH , NH_3).

2. Отделение и обнаружение катионов II группы

Часть исследуемого раствора обрабатывают 2 М HCl . Осадок отделяют центрифугированием и определяют наличие катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} .

3. Отделение и обнаружение катионов III группы

Отдельную порцию анализируемого раствора обрабатывают 2 М H_2SO_4 в присутствии этанола. Выпавший осадок отделяют, а затем переводят сульфаты в карбонаты. Осадок карбонатов растворяют в уксусной кислоте и в растворе обнаруживают катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} .

4. Отделение и обнаружение катионов V, VI групп

Катионы V, VI групп осаждают действием NaOH и H_2O_2 (в растворе останутся катионы IV группы). Осадок отделяют и обрабатывают раствором аммиака. Нерастворившийся осадок исследуют на наличие катионов V группы, а в фильтрате обнаруживают катионы VI группы (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+}).

5. Обнаружение катионов IV группы

В растворе, полученном после отделения катионов V и VI групп, обнаруживают ионы алюминия, цинка, хрома и олова. После реакции с пероксидом водорода в щелочной среде хром и олово будут находиться в высшей степени окисления.

4.5. Обнаружение и идентификация анионов

Реакции обнаружения и идентификации анионов могут быть основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать малорастворимые соединения, а также на взаимодействии с кислотами с образованием газообразных продуктов. Предложенные способы классификации анионов не являются идеальными.

4.5.1. Аналитическая классификация анионов

Наиболее часто используется классификация анионов, основанная на различной растворимости солей серебра и бария. Согласно этой классификации, все анионы делят на три группы. К первой группе относятся анионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} . Они образуют с ионами бария малорастворимые соединения, способные растворяться (кроме BaSO_4) в разбавленных минеральных кислотах. Групповым реагентом для этих анионов является хлорид бария в нейтральном или щелочном растворе. Ко второй группе относятся ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- и др. При взаимодействии с ними группового реагента (нитрата серебра) образуются соли, малорастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Анионы третьей группы (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и др.) не имеют группового реагента.

Обнаружение анионов обычно проводят дробным методом в отдельных порциях раствора. Групповые реагенты применяют в основном для того, чтобы установить наличие анионов той или иной группы. При отрицательной реакции с групповым реагентом реакции на анионы, входящие в данную группу, не проводятся.

По окислительно-восстановительным свойствам анионы также можно разделить на три группы. В первую группу входят анионы-окислители (NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}); вторая группа — анионы-восстановители (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$); третья группа — индифферентные анионы (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , CH_3COO^-). Такое деление на группы упрощает анализ смеси анионов: если раствор содержит избыток окислителей, то

в нем отсутствуют анионы-восстановители; при наличии в исследуемом растворе избытка анионов-восстановителей не имеет смысла искать анионы-окислители.

Для обнаружения анионов-окислителей к исследуемому раствору добавляют раствор иодида калия в присутствии крахмала и разбавленной серной кислоты. Появление синей окраски комплекса иода с крахмалом указывает на присутствие анионов NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} . Присутствие анионов-восстановителей можно обнаружить по обесцвечиванию раствора перманганата калия или иода. Обесцвечивание раствора KMnO_4 в кислой среде указывает на наличие анионов-восстановителей (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , NO_2^- и др.). Обесцвечивание раствора I_2 свидетельствует о возможном присутствии SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и некоторых других анионов-восстановителей.

4.5.2. Первая аналитическая группа анионов

К первой аналитической группе относятся анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^- или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}). В качестве группового реагента для них используют раствор хлорида бария в нейтральной или слабощелочной среде.

Нерастворимые соли бария, в состав которых входят анионы I группы, по-разному растворяются в воде и минеральных кислотах. В частности, BaSO_4 плохо растворяется в воде и кислотах, а BaC_2O_4 , BaCrO_4 , BaSO_3 и BaF_2 хорошо растворяются в минеральных кислотах, но плохо — в воде и уксусной кислоте. Бариевые соли остальных анионов хорошо растворяются в кислотах, но малорастворимы в воде.

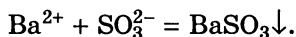
Ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} — восстановители; ионы AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} — окислители. Соли анионов I группы, содержащие неокрашенные катионы, бесцветны (кроме хроматов).

Реакции сульфит-ионов

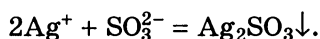
Сульфит-ион является анионом двухосновной сернистой кислоты ($\text{p}K_{a,1} = 1,85$; $\text{p}K_{a,2} = 7,20$), способной существовать только в растворе. Сульфиты щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Все нерастворимые в воде сульфиты растворяются в мине-

ральных кислот. Сульфит-ионы легко окисляются в кислой, нейтральной и щелочной средах. Окраска солей, образованных сульфитами, зависит от окраски катионов. Сам анион SO_3^{2-} бесцветен.

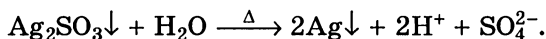
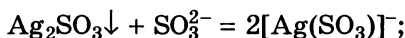
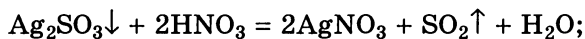
1. Растворимые соли бария образуют с сульфит-ионами белый осадок, растворимый в минеральных кислотах:



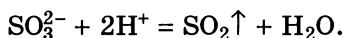
2. Нитрат серебра взаимодействует с сульфит-ионами с образованием белого осадка:



Этот осадок растворяется в HNO_3 , а также при добавлении избытка SO_3^{2-} . При нагревании он чернеет:

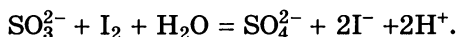
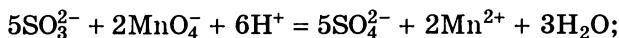


3. Разбавленные кислоты (HCl , H_2SO_4) реагируют с растворимыми и нерастворимыми в воде сульфитами с образованием газообразного SO_2 , имеющего запах горящей серы:

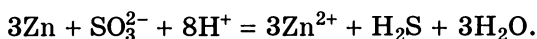
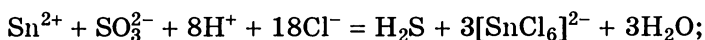


Диоксид серы можно также обнаружить по обесцвечиванию раствора иода или перманганата калия.

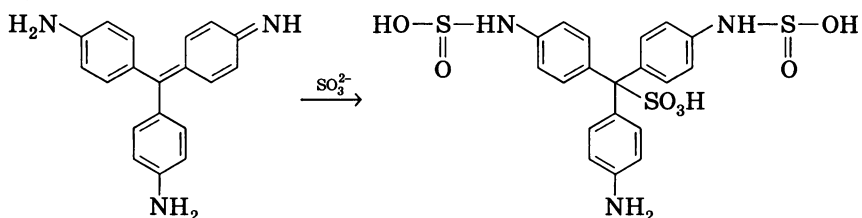
4. Окислители (перманганат калия в кислой среде, раствор иода) окисляют сульфит-ионы до сульфат-ионов. Растворы иода и перманганата калия в присутствии сульфит-ионов обесцвечиваются:



5. Восстановители (H_2S , SnCl_2 , Zn) в кислой среде восстанавливают сульфит-ионы до сульфид-ионов или серы:



6. Фуксин при взаимодействии с сульфит-ионами обесцвечивается:



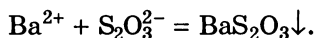
Исходный раствор фуксина окрашен в малиновый цвет при pH 3–12. Оптимальный диапазон значений pH для обнаружения сульфит-ионов — от 3 до 6. Обесцвечивание раствора фуксина должно происходить мгновенно. Проведению данной реакции мешает ион S^{2-} .

7. Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ при взаимодействии с сульфит-ионами в нейтральной среде дает красное окрашивание (состав продуктов реакции неизвестен). Ионы Zn^{2+} усиливают окраску раствора.

Реакции тиосульфат-ионов

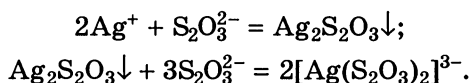
Тиосульфат-ион является анионом тиосерной кислоты, которая обладает достаточно сильными кислотными свойствами ($pK_{a,1} = 0,60$; $pK_{a,2} = 1,72$). В водном растворе эта кислота неустойчива и разрушается с выделением S и SO_2 . Тиосульфаты щелочных металлов легко растворяются в воде. Многие малорастворимые тиосульфаты растворяются в присутствии избытка тиосульфат-ионов.

1. Растворимые соли бария образуют с тиосульфат-ионами белый осадок:

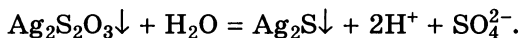


Тиосульфат бария склонен к образованию пересыщенных растворов, поэтому для ускорения образования осадка внутренние стенки пробирки можно потереть стеклянной палочкой.

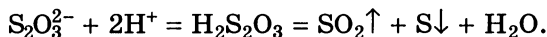
2. Нитрат серебра взаимодействует с тиосульфат-ионами с образованием белого осадка, который растворяется при добавлении избытка $Na_2S_2O_3$:



В дальнейшем цвет осадка постепенно изменяется до черного:



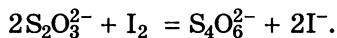
3. Разбавленные кислоты взаимодействуют с тиосульфат-ионами с образованием тиосерной кислоты, продуктами разрушения которой являются SO_2 (запах горящей серы) и S (появление мути):



4. Перманганат калия в кислой среде и другие сильные окислители ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2) окисляют тиосульфат-ионы с образованием смеси продуктов окисления:



5. Иод в кислой или нейтральной среде окисляет тиосульфат-ионы до тетрагидрат-ионов. В отличие от реакции с KMnO_4 данная реакция протекает стехиометрично:



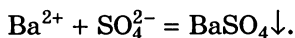
В щелочной среде иод образует иодид и гипоиодит, последний окисляет $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} .

6. Нитропруссид натрия образует с тиосульфат-ионами соединение, окрашенное в синий цвет.

Реакции сульфат-ионов

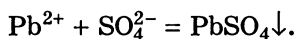
Серная кислота при диссоциации по первой ступени является сильной кислотой, а по второй ее pK_a составляет 1,94. Соли серной кислоты хорошо растворяются в воде — за исключением сульфатов бария, стронция, кальция, свинца, серебра и ртути (I). Окраска растворов сульфатов определяется окраской катиона, входящего в состав соли, так как сам анион SO_4^{2-} бесцветен.

1. Растворимые соли бария образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок:

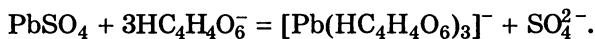


Этот осадок нерастворим в кислотах и щелочах. Чувствительность реакции повышается в присутствии перманганат-ионов (осадок BaSO_4 окрашивается в фиолетовый цвет).

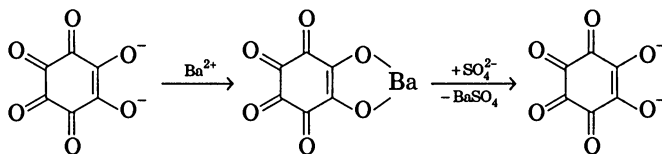
2. Растворимые соли свинца (II) дают с сульфат-ионами белый осадок:



Сульфат свинца нерастворим в кислотах, но растворим в щелочах. При нагревании он растворяется в концентрированном растворе ацетата или тартрата аммония с образованием комплексного соединения:



3. Родизонат бария разрушается в присутствии сульфат-ионов с образованием сульфата бария.

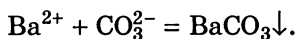


Реакцию проводят на фильтровальной бумаге: на нее помещают растворы родизоната натрия и растворимой соли бария. Появляется красно-бурое окрашивание. Затем на окрашенное пятно наносят каплю раствора, содержащего SO_4^{2-} : окраска исчезает.

Реакции карбонат-ионов

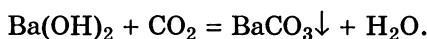
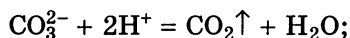
Угольная кислота является слабой кислотой ($\text{p}K_{a,1} = 6,35$; $\text{p}K_{a,2} = 10,32$) и существует только в водном растворе. Среди ее солей в воде растворимы карбонаты щелочных металлов (кроме Li_2CO_3) и аммония. Все нерастворимые в воде карбонаты растворяются в уксусной и минеральных кислотах. Карбонат-ион бесцветен, поэтому карбонаты, содержащие неокрашенные катионы, также бесцветны.

1. Растворимые соли бария образуют с карбонат-ионами белый осадок, который растворяется в кислотах:



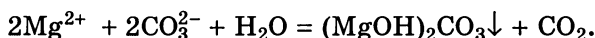
2. Разбавленные кислоты взаимодействуют с карбонатами с образованием CO_2 — газа без цвета и запаха. При пропускании

выделяющегося газа через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ выпадает белый осадок BaCO_3 :



Продолжительное пропускание CO_2 приводит к растворению осадка в результате образования растворимого гидрокарбоната бария.

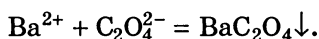
3. Растворимые соли магния при взаимодействии с карбонат-ионами образуют белый аморфный осадок гидроксиокарбоната магния, который также растворяется в кислотах:



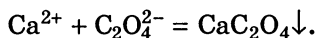
Реакции оксалат-ионов

Щавелевая кислота — двухосновная кислота средней силы ($\text{p}K_{a,1} = 1,25$; $\text{p}K_{a,2} = 4,27$). Оксалаты щелочных металлов и аммония хорошо растворяются в воде. Со многими катионами щавелевая кислота и растворимые оксалаты образуют комплексные соединения типа $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Щавелевая кислота и оксалаты — сильные восстановители. Оксалат-ион бесцветен.

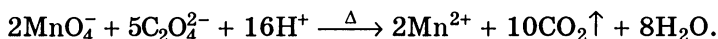
1. Растворимые соли бария образуют с оксалат-ионами белый осадок, который растворяется в минеральных кислотах и — при кипячении — в уксусной кислоте:



2. Растворимые соли кальция взаимодействуют с оксалат-ионами с образованием осадка белого цвета, растворимого в минеральных кислотах:



3. Перманганат калия в кислой среде окисляет оксалат-ионы до CO_2 , раствор реагента при этом обесцвечивается:

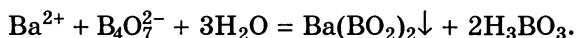


При комнатной температуре данная реакция протекает медленно, поэтому ее проводят при нагревании. Катализатором являются ионы Mn^{2+} .

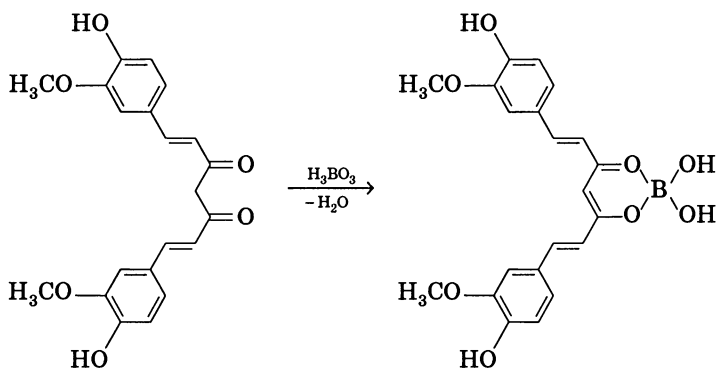
Реакции борат-ионов

Борная кислота (H_3BO_3 , или $B(OH)_3$) является слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9,24$). Анионы этой кислоты склонны к полимеризации, поэтому известны различные виды ее солей (метабораты, тетрабораты). В воде хорошо растворяются только бораты щелочных металлов. Нерастворимые в воде бораты растворяются в кислотах. Растворы боратов бесцветны. С многоатомными спиртами (глицерином, маннитом) борная кислота образует более сильные комплексные кислоты, применяемые в количественном анализе.

1. Растворимые соли бария образуют с боратами белый осадок, который растворяется в кислотах:

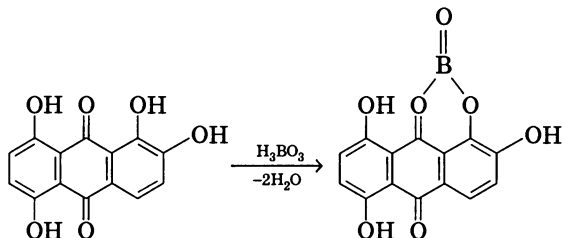


2. Куркумин образует с борной кислотой окрашенный хелат:



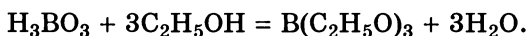
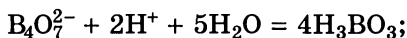
В подкисленный раствор, содержащий борат-ионы, опускают полоску куркумовой (куркуминовой) бумаги (фильтровальной бумаги, смоченной раствором куркумина и затем высушенной). Бумага окрашивается в красно-бурый цвет. Затем бумагу подсушивают и наносят на нее 1 каплю раствора NH_3 . Окраска бумаги становится синей.

3. Хинализарин взаимодействует с борной кислотой с образованием комплексного соединения синего цвета:



Реакцию проводят в присутствии концентрированной серной кислоты.

4. Реакция образования этилового эфира борной кислоты. Данная реакция протекает по следующей схеме:

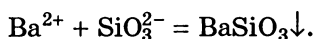


В чашку для выпаривания помещают несколько капель раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель концентрированной H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Смесь перемешивают и поджигают — пламя окрашивается в зеленый цвет.

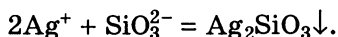
Реакции силикат-ионов

Известно несколько кремниевых кислот: ортокремниевая H_4SiO_4 ($\text{p}K_{a,1} = 9,9$; $\text{p}K_{a,2} = 11,8$), метакремниевая H_2SiO_3 , поликремниевые кислоты H_2SiO_5 , H_2SiO_7 и др. Все эти кислоты не растворяются в воде. Из солей кремниевых кислот в воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Растворы силикатов бесцветны.

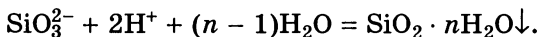
1. Растворимые соли бария реагируют с силикат-ионами с образованием белого осадка силиката бария, который взаимодействует с кислотами с образованием студенистого осадка различных кремниевых кислот:



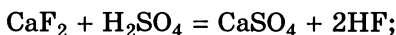
2. Нитрат серебра образует с силикат-ионами желтый осадок:



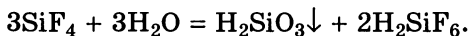
3. Разбавленные кислоты образуют при взаимодействии с растворимыми в воде силикатами кремниевые кислоты, имеющие вид белого студенистого осадка:



4. Реакция образования фторида кремния. При взаимодействии силикатов с CaF_2 в присутствии концентрированной H_2SO_4 образуется газообразный фторид кремния SiF_4 :



Для обнаружения фторида кремния в атмосферу выделяющегося газа вносят на ушке платиновой проволоки каплю воды. При гидролизе SiF_4 образуется кремниевая кислота:



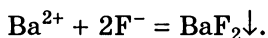
Помутнение капли воды указывает на наличие фторида кремния.

5. Молибдат аммония в сернокислой среде образует с силикатами желтую кремниймолибденовую кислоту $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Аммониевая соль этой кислоты хорошо растворяется в HNO_3 . В присутствии восстановителей (бензидина, аскорбиновой кислоты) полученный раствор приобретает синюю окраску.

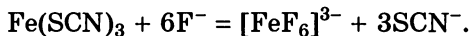
Реакции фторид-ионов

Фтороводородная кислота в водном растворе является слабой одноосновной кислотой ($\text{p}K_a = 3,21$). По мере увеличения концентрации кислотные свойства фтороводородной кислоты усиливаются. Жидкий HF — сильная кислота. Фториды щелочных металлов, аммония, алюминия, серебра и ртути хорошо растворяются в воде, в то время как фториды щелочноземельных металлов и свинца в воде нерастворимы. Со многими катионами фтороводородная кислота образует комплексные соединения типа $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Фтороводородная кислота и фториды не обладают восстановительными свойствами. Анион F^- бесцветен.

1. Растворимые соли бария образуют с фторид-ионами белый осадок, который растворяется в кислотах:



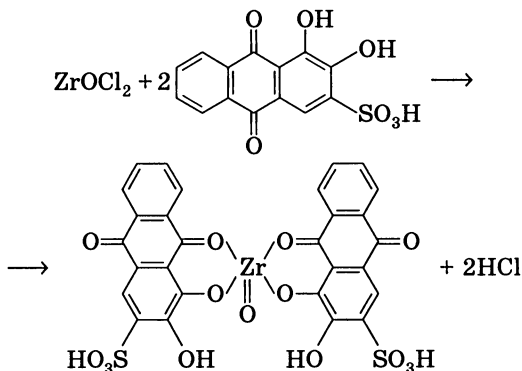
2. Тиоцианат железа (III) разрушается фторид-ионами с образованием бесцветных фторидных комплексов железа (III):



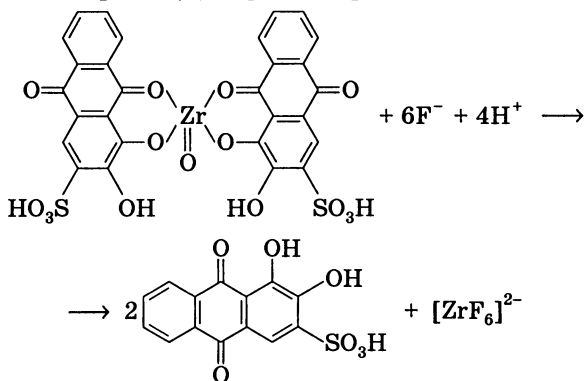
В пробирку вносят по несколько капель растворов солей Fe^{3+} и SCN^- . Раствор окрашивается в темно-красный цвет. Затем добавляют твердый фторид натрия до исчезновения окраски.

3. Цирконий-ализариновый комплекс взаимодействует с фторид-ионами с образованием фторидного комплекса циркония (IV) и ализарина (сульфоализарина).

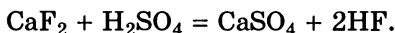
В пробирку, содержащую несколько капель 0,1%-го раствора ZrOCl_2 , добавляют несколько капель 0,1%-го раствора ализарина S и подкисляют смесь 5 М HCl . Образуется ярко-красный лак:



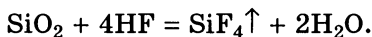
При добавлении по каплям раствора NaF происходит изменение окраски лака от красной до желтой, соответствующей цвету свободного ализарина (сульфоализарина) в кислой среде:



4. Образование фторида кремния. Концентрированная серная кислота взаимодействует со фторидами с образованием HF:



При взаимодействии HF с SiO_2 выделяется газообразный SiF_4 :



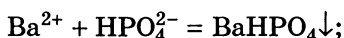
Присутствие SiF_4 обнаруживают по помутнению капли воды в ушке платиновой проволоки.

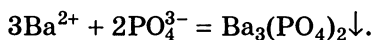
5. Реакция травления стекла. К исследуемому раствору в платиновом тигле прибавляют концентрированную серную кислоту и накрывают тигель стеклом, нижняя сторона которого покрыта парафином. Часть слоя парафина предварительно удаляют, делая условную надпись. Через некоторое время парафин смывают со стекла горячей водой. Если в пробе содержались фториды, на стекле будет видна вытравленная надпись.

Реакции фосфат-ионов

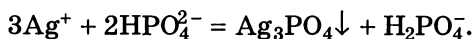
Известны несколько видов фосфорных кислот: ортофосфорная H_3PO_4 , метафосфорная HPO_3 и пиррофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Ортофосфорная (фосфорная) кислота — трехосновная кислота средней силы ($\text{p}K_{a,1} = 2,15$; $\text{p}K_{a,2} = 7,21$; $\text{p}K_{a,3} = 12,3$), образующая три вида солей: фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию, а дигидрофосфатов — кислую. Фосфаты (за исключением Li_3PO_4) и гидрофосфаты щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде. Соли фосфорной кислоты, содержащие бесцветный катион, также бесцветны (кроме Ag_3PO_4 — он желтый). Фосфаты трехвалентных металлов образуют с фосфорной кислотой комплексные соединения разного состава, например $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$. Известны гетерополикислоты фосфорной кислоты с молибденом (VI) и вольфрамом (VI).

1. Растворимые соли бария образуют с гидрофосфат-ионами в нейтральной среде гидрофосфат бария, а в щелочной среде — фосфат бария. Оба указанных осадка имеют белый цвет и растворяются в кислотах:





2. **Нитрат серебра** в присутствии гидрофосфат-ионов образует желтый осадок фосфата серебра, который растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака:

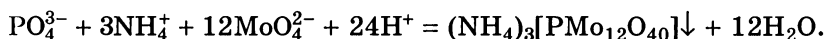


3. **Магнезиальная смесь** (Mg^{2+} и аммиачный буферный раствор) взаимодействует с гидрофосфат-ионами следующим образом:



Свойства образующегося осадка и условия проведения реакции рассмотрены выше (см. Реакции ионов магния).

4. **Молибдат аммония** в присутствии HNO_3 реагирует с фосфат-ионами с образованием желтого кристаллического осадка 12-молибдофосфата аммония (фосфоромолибдата аммония):



Этот осадок растворяется в растворе аммиака и щелочах. При проведении реакции реагент добавляют в большом избытке, так как при недостатке молибдата аммония осадок растворяется.

5. **Реакция образования молибденовой сини.** Фосфорномолибденовая кислота и ее соли являются более сильными окислителями, чем молибденовая кислота и молибдаты, а потому легко реагируют с восстановителями (бензидином, аскорбиновой кислотой и др.) с образованием молибденовой сини. Литературные данные о составе молибденовой сини различаются, однако экспериментально установлено, что в состав данного соединения входят Mo(VI) и Mo(V) .

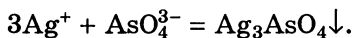
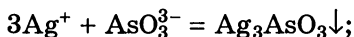
На фильтровальную бумагу помещают раствор, содержащий фосфат-ионы, и добавляют каплю азотнокислого раствора молибдата аммония и уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии фосфат-ионов появляется синяя окраска. Бензидин окисляется фосфорномолибденовой кислотой до бензидиновой сини. Проведению данной реакции мешают восстановители (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и т.д.).

Реакции арсенит- и арсенат-ионов

Арсениты представляют собой соли мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3 ; $\text{p}K_{a,1} = 8,1$; $\text{p}K_{a,2} = 12,1$; $\text{p}K_{a,3} = 13,4$), а арсенаты — мышьяковой (H_3AsO_4 ; $\text{p}K_{a,1} = 2,19$; $\text{p}K_{a,2} = 6,94$; $\text{p}K_{a,3} = 11,5$).

Арсениты и арсенаты щелочных металлов и аммония хорошо растворяются в воде. Малорастворимые арсениты серебра, бария и других металлов растворяются в кислотах. Арсенит- и арсенат-ионы бесцветны.

1. Нитрат серебра взаимодействует с арсенит-ионами с образованием желтого осадка, а с арсенат-ионами — коричнево-бурого:



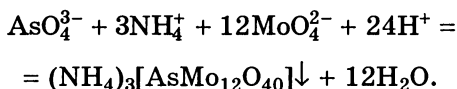
Оба осадка растворяются в азотной кислоте и растворе аммиака.

2. Сероводород в сильноокислой среде (6 М HCl) образует с арсенит-ионами желтый сульфид мышьяка (III):



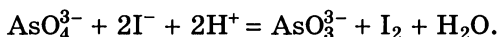
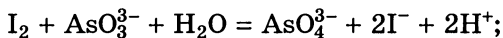
При взаимодействии AsO_4^{3-} с H_2S образуются As_2S_5 , As_2S_3 и S. Осадки As_2S_5 и As_2S_3 растворяются в растворах щелочей, аммиака, карбонатов, сульфидов и полисульфидов щелочных металлов и аммония, а также в концентрированной азотной кислоте, но не растворяются в концентрированной хлороводородной кислоте.

3. Молибдат аммония в присутствии HNO_3 реагирует с арсенат-ионами с образованием 12-молибдоарсената аммония:



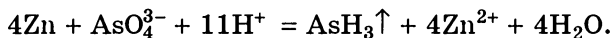
Данная реакция похожа на реакцию PO_4^{3-} с этим же реагентом и отличается от нее лишь тем, что протекает при нагревании (почти до кипения). Образующийся осадок растворяется в щелочах и растворе аммиака. Ионы AsO_3^{3-} не реагируют с молибдатом аммония.

4. Иод/иодид калия. Ионы AsO_3^{3-} по отношению к сопряженной окислительно-восстановительной паре $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ведут себя как восстановители, а ионы AsO_4^{3-} — как окислители:

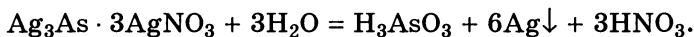


Первая реакция протекает в нейтральной или слабощелочной среде (к нескольким каплям исследуемого раствора добавляют немного твердого NaHCO_3 , а после его растворения — 1 каплю раствора I_2), а вторая — в кислой. Аналитический эффект первой реакции — исчезновение бурой окраски иода, второй — появление такой окраски.

5. Восстановление до арсина. Соединения мышьяка хорошо восстанавливаются атомарным водородом до AsH_3 . В пробирку помещают концентрированную H_2SO_4 , добавляют металлический цинк и исследуемый раствор. Пробирку закрывают ватным тампоном, пропитанным раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (для улавливания H_2S), и накрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором AgNO_3 :

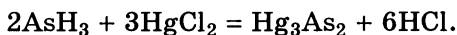


Арсин при взаимодействии с AgNO_3 образует соединение $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ желтого цвета, которое взаимодействует с водой с образованием металлического серебра. Эта реакция известна как реакция Гутцайта:

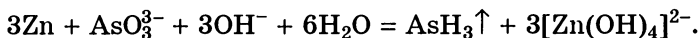


Аналогичную реакцию дает и SbH_3 .

Арсин можно также обнаружить с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной раствором хлорида ртути (II). Выделяющийся AsH_3 реагирует с HgCl_2 и на бумаге появляется желто-бурое пятно. Реакция отличается высокой чувствительностью и широко применяется в химико-токсикологическом анализе:



Восстановление соединений мышьяка можно проводить и в щелочной среде:



Соединения сурьмы в этих условиях не восстанавливаются до SbH_3 и не мешают обнаружению мышьяка. Следует иметь в виду, что в щелочной среде до AsH_3 восстанавливаются только арсенит-ионы, поэтому AsO_4^{3-} необходимо предварительно восстановить до AsO_3^{3-} действием KI в сернокислой среде.

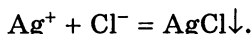
4.5.3. Вторая аналитическая группа анионов

Анионы второй аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- и др.) образуют с нитратом серебра соединения, малорастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Соответственно, групповым реагентом в данном случае является раствор AgNO_3 в присутствии 2 М HNO_3 . Известны также малорастворимые в воде соединения анионов II группы с другими катионами. Например, не растворяются в воде сульфиды катионов II и IV–VI аналитических групп, а также иодиды свинца, ртути и др. Анионы II группы в зависимости от условий могут участвовать в реакциях окисления-восстановления и претерпевать различные превращения. Сильные окислители окисляют ионы Cl^- до Cl_2 , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- ; ионы SCN^- — до CO_2 , SO_2 , CS_2 ; ионы S^{2-} — до S , SO_2 .

Реакции хлорид-ионов

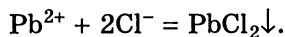
Хлорид-ион — анион сильной хлороводородной кислоты. Большинство хлоридов хорошо растворяются в воде, исключение составляют AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 и основные соли висмута, сурьмы и олова.

1. Нитрат серебра образует с хлорид-ионами белый творожистый осадок:



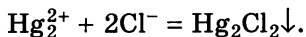
Этот осадок не растворяется в разбавленной HNO_3 , но растворяется в концентрированной HCl , растворах NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. с образованием комплексных соединений. На свету он чернеет.

2. Нитрат свинца (II) взаимодействует с хлорид-ионами с образованием белого осадка хлорида свинца (II):



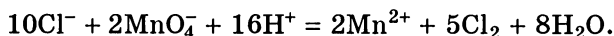
Растворимость осадка увеличивается при нагревании и в присутствии избытка хлорид-ионов.

3. Нитрат ртути (I) реагирует с хлорид-ионами с образованием белого осадка, нерастворимого в разбавленной азотной кислоте:

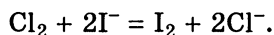


Растворение Hg_2Cl_2 в концентрированной азотной кислоте обусловлено окислением Hg (I) до Hg (II).

4. **Сильные окислители** (KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3) окисляют хлорид-ионы до Cl_2 :



Свободный хлор можно определить по характерному запаху, а также по посинению иодид-крахмальной бумаги:

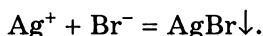


При экстракции иода органическим растворителем (хлороформом, эфиром) слой последнего окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

Реакции бромид-ионов

Бромид-ион — анион сильной бромоводородной кислоты. Мало-растворимыми являются бромиды серебра, ртути (I) и (II), меди (I), свинца (II). По сравнению с хлорид-ионом бромид-ион является более сильным восстановителем.

1. **Нитрат серебра** при взаимодействии с бромид-ионами образует бледно-желтый осадок:

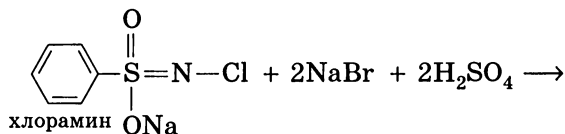
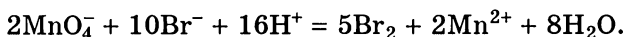


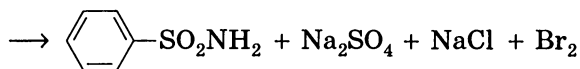
Этот осадок растворяется в растворе тиосульфата натрия; в растворе аммиака его растворимость меньше, чем AgCl .

2. **Нитрат свинца (II)** при взаимодействии с бромид-ионами дает бледно-желтый осадок, растворимость которого увеличивается при нагревании и в присутствии избытка реагента:



3. **Действие окислителей.** Стандартный потенциал пары Br_2/Br^- ($E^0 = 1,09$ В) ниже, чем пары Cl_2/Cl^- ($E^0 = 1,36$ В), поэтому бромид-ионы окисляются легче, чем хлорид-ионы. Для окисления бромид-ионов до Br_2 можно использовать перманганат калия, хлорамины, хлорную воду и другие сильные окислители:

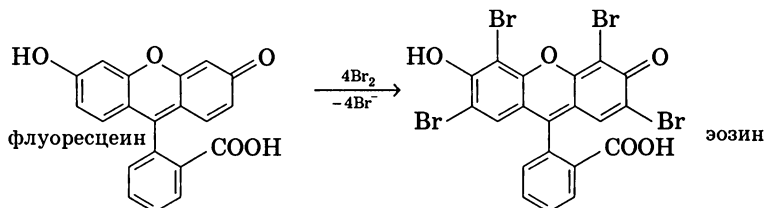




Образовавшийся Br_2 экстрагируют неполярным растворителем: при этом слой неполярного растворителя окрашивается в оранжевый цвет.

Обнаружение свободного брома проводят также посредством реакции с фуксинсернистой кислотой и флуоресцеином. Фуксин обесцвечивают сернистой кислотой, получаемой при взаимодействии NaHSO_3 с HCl . Окисление бромидов до Br_2 проводят на часовом стекле хромовым ангидридом. Фильтровальная бумага, смоченная раствором фуксина и находящаяся на внутренней стороне верхнего часового стекла, приобретает сине-фиолетовое окрашивание. Проведению данной реакции не мешают хлорид- и иодид-ионы.

Флуоресцеин взаимодействует с бромом и образует тетрабромфлуоресцеин (эозин). При этом бумага, смоченная раствором флуоресцеина, окрашивается в красный цвет:

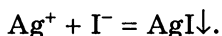


Проведению этой реакции не мешают хлориды, однако мешают иодиды: под действием окислителей они выделяют иод, который, взаимодействуя с флуоресцеином, дает тетраиодфлуоресцеин (эритрозин) красного цвета.

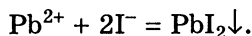
Реакции иодид-ионов

Иодид-ион является анионом сильной иодоводородной кислоты; он образует малорастворимые соединения с катионами серебра, свинца (II), ртути (I) и (II), меди (I), висмута (III) и является достаточно сильным восстановителем.

1. Нитрат серебра образует с иодид-ионами осадок желтого цвета, который растворяется в растворе тиосульфата натрия и практически не растворяется в растворе аммиака:



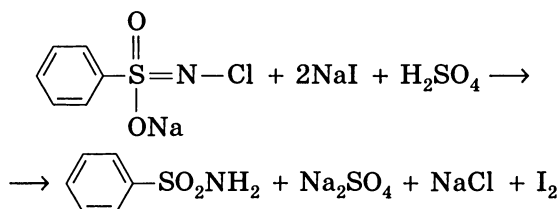
2. Нитрат свинца (II) при взаимодействии с иодид-ионами дает желтый осадок, растворяющийся в присутствии избытка реагента:



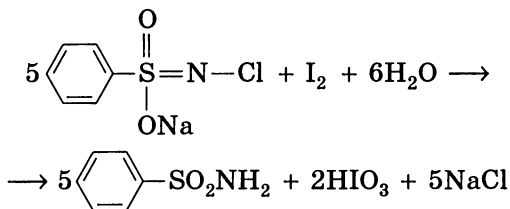
При нагревании этот осадок растворяется в воде, а при последующем охлаждении выпадает в виде золотистых чешуек.

3. Действие окислителей. Для обнаружения иодид-ионов используют хлорамин, хлорную воду, хлорид железа (III), нитрит натрия и другие вещества.

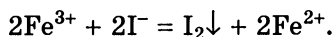
Хлорамин:



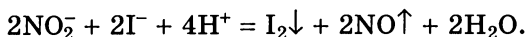
Выделившийся иод экстрагируют неполярным растворителем: слой неполярного растворителя окрашивается при этом в фиолетовый цвет. При добавлении избытка хлорамина иод окисляется до HIO_3 — и фиолетовая окраска исчезает:



Хлорид железа (III):



Нитрит натрия:



Реакцию проводят в слабокислой среде.

Выделившийся иод можно обнаружить по появлению бурого осадка, фиолетовой окраске хлороформного слоя или с помощью крахмала (при взаимодействии иода с крахмалом образуется соединение синего цвета).

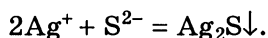
Обнаружение хлоридов, бромидов и иодидов в смеси. К анализируемому веществу добавляют избыток раствора нитрата серебра — выпадает осадок, содержащий AgCl , AgBr и AgI . Этот осадок обрабатывают раствором карбоната аммония. При этом хлорид серебра растворяется. Полученный раствор делят на две части. К одной из них добавляют раствор иодида калия, вторую часть подкисляют раствором азотной кислоты. При наличии хлорид-ионов в первом случае выпадает желтый осадок AgI , во втором — белый осадок AgCl .

Оставшийся осадок, содержащий AgBr и AgI , обрабатывают металлическим цинком в серноокислой среде. К полученному раствору добавляют хлороформ и хлорную воду. Вначале выделяется иод, окрашивающий слой хлороформа в фиолетовый цвет. Затем выделяется бром — при этом слой хлороформа окрашивается в бурый цвет.

Реакции сульфид-ионов

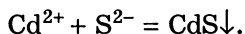
Сульфид-ион является анионом слабой сероводородной кислоты ($pK_{a,1} = 6,99$; $pK_{a,2} = 12,6$). В воде хорошо растворяются сульфиды щелочных металлов, аммония и щелочноземельных металлов. Сульфид-ион является сильным восстановителем.

1. Нитрат серебра при взаимодействии с сульфид-ионами дает черный осадок:

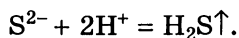


Этот осадок растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте, но не растворяется в растворе аммиака.

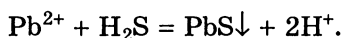
2. Нитрат кадмия образует с сульфид-ионами желтый осадок, растворимый в концентрированной хлороводородной или разбавленной азотной кислоте:



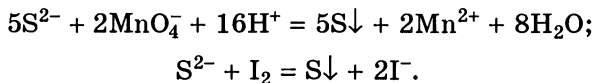
3. Разбавленные кислоты (H_2SO_4 , HCl) вытесняют из сульфидов сероводород:



Сероводород можно обнаружить по характерному запаху и по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца:

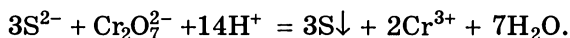


4. Действие окислителей. Сульфид-ионы окисляются перманганатом калия или иодом до серы:



Аналитический эффект указанных реакций — исчезновение исходной окраски раствора реагента и появление мути (вследствие образования осадка серы).

В случае применения в качестве окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окраска раствора изменяется от желто-оранжевой до зеленой:



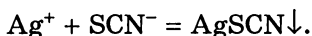
5. Нитропруссид натрия образует с сульфид-ионами в щелочной среде соединение красно-фиолетового цвета:



Реакции тиоцианат-ионов

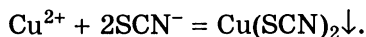
Тиоциановая (родановодородная) кислота является сильной кислотой. Большинство тиоцианатов растворяется в воде. Мало-растворимы лишь тиоцианаты серебра (I), меди (I) и ртути (II).

1. Нитрат серебра при взаимодействии с тиоцианат-ионами образует белый осадок:

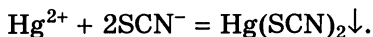


Этот осадок не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворяется в присутствии избытка SCN^- , а также в растворах тиосульфата натрия, аммиака и т.д.

2. Нитрат меди (II) при взаимодействии с тиоцианат-ионами вначале дает изумрудно-зеленое окрашивание, а затем — черный осадок:

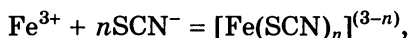


3. Нитрат ртути (II), реагируя с тиоцианат-ионами, образует белый осадок:



Этот осадок растворяется в присутствии избытка SCN^- с образованием $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

4. Хлорид железа (III) реагирует с тиоцианат-ионами с образованием комплексных соединений темно-красного цвета:



где $n = 1-6$.

5. Действие окислителей и восстановителей. Окислители (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 и др.) окисляют тиоцианат-ионы до сульфат-ионов:



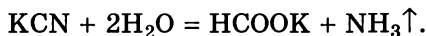
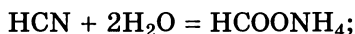
Восстановители (Al, Zn и др.) в кислой среде восстанавливают тиоцианаты:



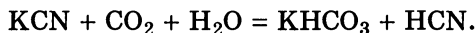
Реакции цианид-ионов

Циановодородная (синильная) кислота является слабой кислотой ($\text{p}K_a = 9,38$). Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов легко растворимы в воде. Цианиды серебра, свинца, цинка малорастворимы в воде, но растворяются при избытке цианид-ионов с образованием комплексных соединений.

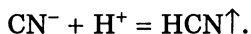
Циановодородная кислота и цианиды в растворах неустойчивы и со временем превращаются в соли муравьиной кислоты и аммиак:



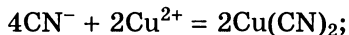
В присутствии диоксида углерода цианиды разрушаются:



При действии на растворы цианидов разбавленных минеральных кислот выделяется циановодород:

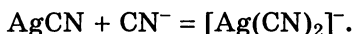
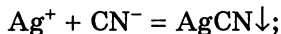


Окислители превращают цианиды в цианаты (1) и дициан (2):

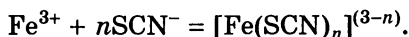
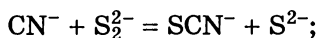


Циановодородная кислота и ее соли чрезвычайно ядовиты, поэтому работа с ними требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

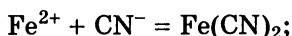
1. Нитрат серебра образует с цианид-ионами белый осадок, растворимый в избытке цианид-ионов:



2. Образование тиоцианата железа (III). Цианид-ионы под действием полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ при нагревании (под тягой!) превращаются в тиоцианат-ионы, которые образуют с солями железа (III) в кислой среде комплексное соединение темно-красного цвета:



3. Реакция с ионами железа (II) и железа (III). Цианид-ионы образуют с ионами железа (II) при нагревании на водяной бане (под тягой!) цианид железа (II), растворимый в избытке цианид-ионов:



При добавлении к этому раствору соли железа (III) выпадает осадок синего цвета (см. Реакции ионов железа (II)).

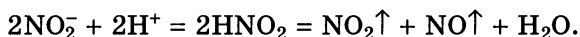
4.5.4. Третья аналитическая группа анионов

В третью группу анионов входят ионы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др. Эти анионы не имеют группового реагента, так как не осаждаются ни нитратом серебра, ни хлоридом бария. Анионы III группы (за исключением ацетат-ионов) могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях. Сильные восстановители способны восстанавливать нитрат-ионы до NO_2 , HNO_2 , NO , NH_3 , N_2H_4 ; нитрит-ионы — до NO , N_2 , NH_3 . Кроме того, нитрит-ионы могут взаимодействовать и с окислителями, превращаясь в нитрат-ионы.

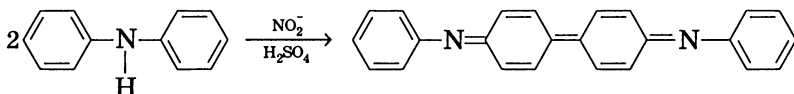
Реакции нитрит-ионов

Азотистая кислота является слабой кислотой ($pK_a = 3,29$) и существует только в разбавленных водных растворах. Ее соли (за исключением $AgNO_2$) хорошо растворимы в воде. Азотистая кислота и ее соли могут являться как окислителями, так и восстановителями. Анион азотистой кислоты бесцветен.

1. Действие кислот (H_2SO_4, HCl). При действии сильных кислот на растворы нитритов образуется азотистая кислота, которая разрушается с образованием бесцветного оксида азота (II) и оксида азота (IV) бурого цвета:

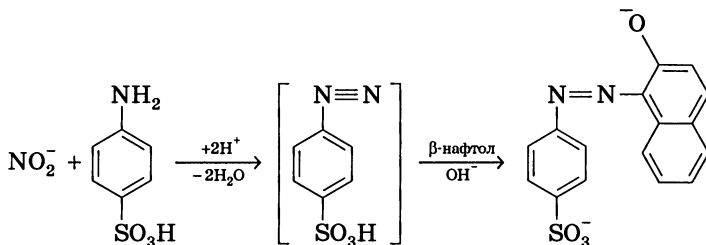


2. Дифениламин относится к окислительно-восстановительным индикаторам (см. гл. 15). Его окисленная форма окрашена в синий цвет, а восстановленная не имеет окраски. Дифениламин взаимодействует с нитрит-ионами следующим образом:

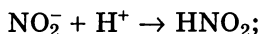


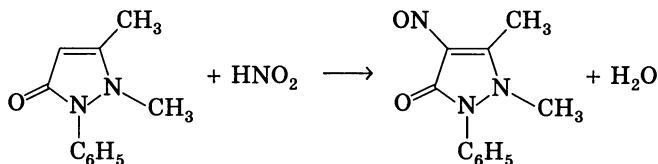
В такую же реакцию вступают ионы NO_2^- и другие окислители.

3. Реакция получения азокрасителя. Нитрит-ионы взаимодействуют в кислой среде с ароматическими аминами с образованием катионов диазония. Последние могут вступать в реакции азосочетания с фенолами или ароматическими аминами. При взаимодействии нитрит-ионов с сульфаниловой кислотой и β -нафтолом образуется азокраситель красного цвета:

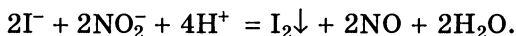


4. Антипирин образует с нитрит-ионами в кислой среде нитрозоантипирин, окрашенный в изумрудно-зеленый цвет:





5. Иодид калия окисляется нитрит-ионами до I_2 :



При взаимодействии иода с крахмалом образуется соединение синего цвета.

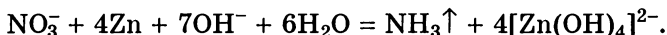
Реакции нитрат-ионов

Азотная кислота относится к числу сильных кислот. Все ее соли (за исключением основных нитратов висмута и ртути) растворимы в воде. Анион азотной кислоты бесцветен. Азотная кислота и ее соли в кислой среде — сильные окислители.

1. Восстановление медью в сернокислой среде. Медь восстанавливает нитрат-ионы в присутствии серной кислоты до оксида азота (IV):



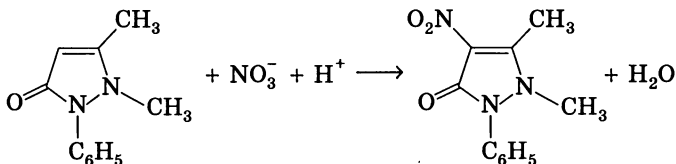
2. Восстановление в щелочной среде. Металлы (Zn, Al) в щелочной среде восстанавливают нитраты до аммиака:



В аналогичную реакцию вступают и нитриты.

3. Дифениламин (уравнение реакции см. выше — для нитритов). В отличие от нитрит-ионов нитрат-ионы взаимодействуют с дифениламином в среде с высокой концентрацией серной кислоты, когда значительная часть нитрат-ионов превращается в обладающую окислительными свойствами азотную кислоту.

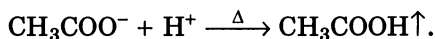
4. Антипирин взаимодействует с азотной кислотой в присутствии серной кислоты с образованием нитроантипирина, имеющего вишнево-красную окраску:



Реакции ацетат-ионов

Уксусная кислота — слабая одноосновная кислота ($pK_a = 4,75$). Соли уксусной кислоты (за исключением ацетатов ртути (I) и серебра) хорошо растворимы в воде.

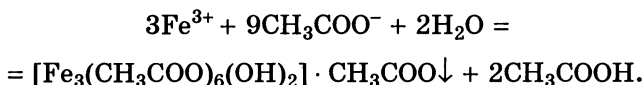
1. Действие кислот. При добавлении к раствору ацетата серной кислоты и нагревании появляется характерный запах уксусной кислоты:



2. Реакция образования этилацетата. Уксусная кислота и ее соли в присутствии серной кислоты образуют с этанолом и другими спиртами сложные эфиры, имеющие характерный запах, усиливающийся при нагревании:



3. Хлорид железа (III) при взаимодействии с ацетат-ионами в нейтральной среде образует растворимое комплексное соединение красного цвета. При разбавлении раствора водой и нагревании образуется осадок основного ацетата железа (III):



По окраске комплексный ацетат железа напоминает тиоцианат железа, однако последний — в отличие от ацетата железа — обесцвечивается при добавлении хлорида ртути (II). Кроме того, раствор тиоцианата железа не изменяется при кипячении.

4.5.5. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп

Анализ смеси анионов начинают с предварительных испытаний.

1. Установление pH раствора.

Если среда кислая ($pH < 2$), то в растворе не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_2^-). Кроме того, в кислом растворе не могут одновременно находиться анионы-окислители и анионы-восстановители.

2. Испытание на выделение газообразных веществ под действием разбавленных кислот.

Исследуемый раствор обрабатывают 1 М H_2SO_4 . Выделение CO_2 указывает на присутствие CO_3^{2-} , SO_2 — на SO_3^{2-} , NO_2 — на NO_2^- , одновременно SO_2 и осадка S — на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Выделение I_2 говорит об одновременном присутствии иодид-ионов и анионов-окислителей.

3. Испытание на присутствие анионов I группы.

К исследуемому раствору добавляют раствор хлорида бария при pH 7–9. Отсутствие осадка указывает на отсутствие анионов I группы, хотя $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и BO_2^- образуют осадки с BaCl_2 в концентрированных растворах.

4. Испытание на присутствие анионов II группы.

К исследуемому раствору добавляют раствор нитрата серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты. Отсутствие осадка указывает на то, что в растворе нет анионов II группы.

5. Испытание на присутствие анионов-окислителей.

К исследуемому раствору добавляют раствор иодида калия в присутствии разбавленной серной кислоты. Если при этом не выделяется I_2 , то анионов-окислителей в растворе нет.

6. Испытание на присутствие анионов-восстановителей.

К исследуемому раствору добавляют раствор перманганата калия в нейтральной среде и нагревают. Выпадение темно-бурого осадка указывает на присутствие анионов-восстановителей. Дополнительно можно проверить наличие сильных восстановителей по обесцвечиванию раствора I_2 .

Далее проводят реакции обнаружения анионов, отсутствие которых не было доказано в предварительных испытаниях. Используемый в этих целях раствор не должен содержать никаких катионов, кроме K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Мешающие катионы удаляют путем кипячения с раствором карбоната натрия (готовят «содовую вытяжку»).

4.6. Анализ неизвестного неорганического вещества

Идентификацию неизвестного вещества можно условно разделить на три этапа: 1) предварительные испытания; 2) переведение анализируемого вещества в растворимое состояние; 3) обнаружение катионов и анионов.

Прежде всего твердый образец тщательно измельчают в фарфоровой ступке и перемешивают: измельченное вещество легко растворяется в воде и других растворителях. Подготовленный объект делят на четыре части: первая часть используется для предварительных испытаний, вторая — для обнаружения катионов, третья — для обнаружения анионов и, наконец, четвертая — при необходимости — для повторного исследования (проверки результатов).

4.6.1. Предварительные испытания

Результаты предварительных испытаний позволяют выбрать рациональную схему анализа. К предварительным испытаниям относятся органолептическое исследование (определение цвета, запаха, формы кристаллов), окрашивание бесцветного пламени горелки, испытание разбавленными и концентрированными кислотами.

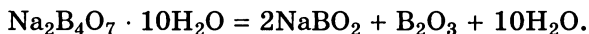
При внешнем осмотре пробы обращают внимание на ее окраску. Например, синяя окраска кристаллов позволяет предположить наличие солей меди, зеленая — солей никеля, красная — солей кобальта и т.д. Под микроскопом можно заметить однородность или неоднородность образца: это позволяет судить о том, имеем ли мы дело с индивидуальным химическим соединением или же смесью нескольких веществ.

Если анализируемый объект представляет собой жидкость, то отмечают ее цвет, запах, летучесть, реакцию среды с помощью индикатора (фенолфталеина, лакмуса, метилового оранжевого).

Окрашивание пламени. Для проведения этого испытания предварительно очищают нихромовую или платиновую проволоку, погружая ее в концентрированную хлороводородную кислоту. Затем на очищенную, промытую и тщательно высушенную проволоку помещают пробу и вносят ее в пламя. Разные металлы окрашивают пламя в различные цвета: желтый (натрий), желто-зеленый (барий), фиолетовый (калий), коричнево-красный (кальций), карминово-красный (стронций), зеленый (медь, висмут). Следует иметь в виду, что один ион может маскировать окраску другого.

Получение окрашенных перлов буры или гидрофосфата аммония и натрия. Ушко платиновой проволоки нагревают в пламени

горелки докрасна, опускают в порошок буры или гидрофосфата натрия и калия и затем вновь вносят в пламя. После охлаждения проволоки на ней застывает стеклообразная масса (перл):



Затем перл вносят в порошок пробы и опять помещают в пламя. Вначале нагревание проводят в окислительной части пламени, затем — в восстановительной.

После охлаждения перлов изучают их окрашивание. В окислительной части пламени перлы окрашиваются в присутствии меди в синий цвет, а в восстановительной части — в красно-бурый цвет. В присутствии других металлов, например хрома, окраска перлов буры в окислительном и восстановительном пламени будет одинаковой (зеленой). При 500–600 °С из буры образуются метаборат натрия и борный ангидрид: последний вытесняет из солей исследуемых металлов летучие кислоты. В результате реакции борного ангидрида с основными оксидами металлов образуются окрашенные метабораты. Окраска перлов может меняться в зависимости от концентрации исследуемого вещества и температуры нагревания.

Действие кислот. При действии на пробу разбавленных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4) могут выделяться различные газы: CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 , HCN . При этом отмечают изменения, происходящие на холоду и при нагревании. Если подействовать концентрированной серной кислотой на ту же порцию исследуемого вещества, которая была обработана разбавленной кислотой, то можно наблюдать дополнительные изменения. В частности, выделение газа без цвета и запаха (CO_2) возможно в присутствии оксалатов; желто-зеленый газ с резким запахом (Cl_2) свидетельствует о присутствии хлоридов и окислителей. При действии концентрированной серной кислоты могут быть обнаружены фториды. Бромиды и иодиды окисляются ею до брома и иода соответственно.

Растворение пробы в воде и определение pH раствора. Если проба полностью растворяется в воде, то после определения pH раствора можно сделать некоторые выводы о составе анализируемого вещества. Очевидно, что в кислом растворе не могут содержаться соли неустойчивых кислот (H_2CO_3 , H_2S , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_3 , HNO_2). В кислом растворе невозможно также одновременное

присутствие окислителей и восстановителей. В щелочном растворе не могут содержаться соли слабых оснований.

Кроме того, по окраске полученного раствора можно судить о наличии или отсутствии окрашенных ионов (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

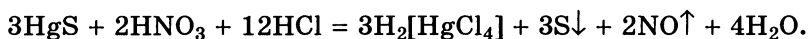
4.6.2. Переведение анализируемого вещества в раствор

Если исследуемое вещество не растворяется в воде, изучают его растворимость в кислотах. Вначале проводят растворение в разбавленной хлороводородной кислоте на холоду, затем — при нагревании на водяной бане. В случае необходимости продолжают испытания на растворимость в концентрированной хлороводородной кислоте, азотной кислоте, растворах щелочей. Желательно подобрать такой растворитель, в котором исследуемое вещество растворилось бы полностью. Если это невозможно, то подбирают растворители для отдельных частей анализируемой пробы. В разбавленной хлороводородной кислоте растворяются большинство оксидов, гидроксиды, карбонаты, некоторые сульфиды (CdS , ZnS). Полное растворение анализируемого вещества в разбавленной HCl свидетельствует об отсутствии в нем ионов серебра, свинца и ртути (I). В азотной кислоте растворяются все оксиды, гидроксиды, сульфиды (кроме HgS), а также соли слабых кислот.

В случае одинаковой растворимости вещества в хлороводородной и азотной кислотах предпочтение обычно отдают HNO_3 , так как нитраты менее летучи, чем хлориды. В частности, летучие HgCl_2 и AsCl_3 при нагревании в избытке HCl можно потерять.

В щелочах растворяются оксиды и гидроксиды амфотерных металлов (Al , Zn , Sb , Sn).

В некоторых случаях изучают растворимость вещества в царской водке или в смеси Комаровского (HCl и H_2O_2). Например, HgS полностью растворяется в царской водке (смеси концентрированных HNO_3 и HCl в соотношении 1:3), что обусловлено окислением и комплексообразованием:



Малорастворимые в воде, кислотах и щелочах соединения переводят в растворимое состояние частными методами. К таким

соединениям относятся галогениды серебра, сульфаты щелочно-земельных металлов и свинца, силикаты, некоторые оксиды металлов и др.

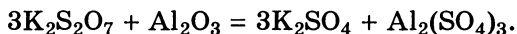
Галогениды серебра (AgCl , AgBr , AgI) различаются по растворимости. Например, осадок AgCl полностью растворяется в растворе аммиака, осадок AgBr растворяется незначительно, а AgI — не растворяется. Все галогениды серебра можно восстановить металлическим цинком в разбавленной H_2SO_4 . Выделившееся серебро отделяют центрифугированием и растворяют в азотной кислоте:



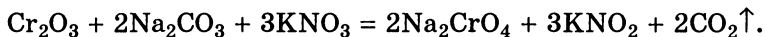
Среди малорастворимых сульфатов особыми свойствами обладает PbSO_4 . В качественном анализе используется растворимость PbSO_4 в 30%-м растворе ацетата аммония. Остальные нерастворимые сульфаты (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4) переводят в карбонаты посредством их 3–4-кратной обработки раствором карбоната натрия. Осадок карбонатов растворяется в 2 М CH_3COOH .

Наиболее распространенные способы разложения нерастворимых силикатов — сплавление с карбонатами калия и натрия, а также выпаривание с плавиковой кислотой в присутствии серной кислоты.

Оксиды металлов (Al , Cr , Fe) переводят в растворимые в воде соединения сплавлением с гидросульфатом или пиросульфатом калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Гидросульфат при нагревании переходит в пиросульфат:



Оксид хрома (III) можно перевести в растворимое соединение сплавлением со смесью карбоната натрия и нитрата натрия или хлората калия:



4.6.3. Проведение анализа

Обнаружение катионов. В процессе предварительных испытаний определяют цвет раствора, его pH и проводят обнаружение ионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а также ртути и мышьяка.

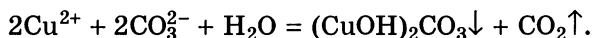
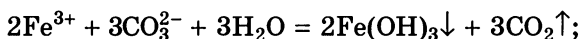
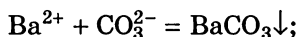
Затем определяют наличие катионов II и III групп при помощи соответствующих групповых реагентов (HCl, H₂SO₄). При положительных реакциях последовательно осаждают катионы II и III групп, осадки растворяют и обнаруживают указанные катионы.

Далее на исследуемый раствор действуют избытком гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода. При этом катионы V и VI групп в виде гидроксидов выпадают в осадок, который отделяют центрифугированием. В оставшемся растворе обнаруживают катионы IV группы. Осадок гидроксидов катионов V и VI групп обрабатывают раствором аммиака. При этом гидроксиды катионов VI группы растворяются. В полученном растворе открывают катионы VI группы, а осадок исследуют на наличие катионов V группы.

Обнаружение анионов. Результаты анализа неизвестного вещества на наличие катионов позволяют сделать выводы об отсутствии в исследуемом растворе некоторых анионов. Например, если обнаружены катионы, образующие малорастворимые соли с анионами SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, Br⁻, а исследуемое вещество хорошо растворяется в воде, то такие анионы в исследуемом веществе содержаться не могут.

Многие катионы мешают обнаружению анионов, поэтому их нужно удалить из раствора. В частности, некоторые катионы имеют окраску (Cu²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺) и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Мешающие катионы удаляют кипячением исследуемого раствора с избытком карбоната натрия. Если исследуемый раствор содержит только катионы I группы, то осаждение катионов не проводится. Предварительно в исследуемом растворе необходимо обнаружить ионы CO₃²⁻.

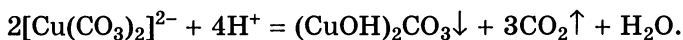
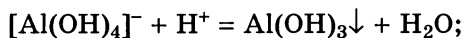
При кипячении исследуемого раствора с избытком ионов CO₃²⁻ образуются осадки гидроксидов или карбонатов:



Полученный раствор называют «содовой вытяжкой». Вместе с карбонатами и гидроксидами в осадке могут находиться Ba₃(PO₄)₂, CaF₂, CuS, а также галогениды серебра. Некоторые катионы перей-

дут в раствор в виде Na_3AsO_3 , Na_3AsO_4 , $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ и др.

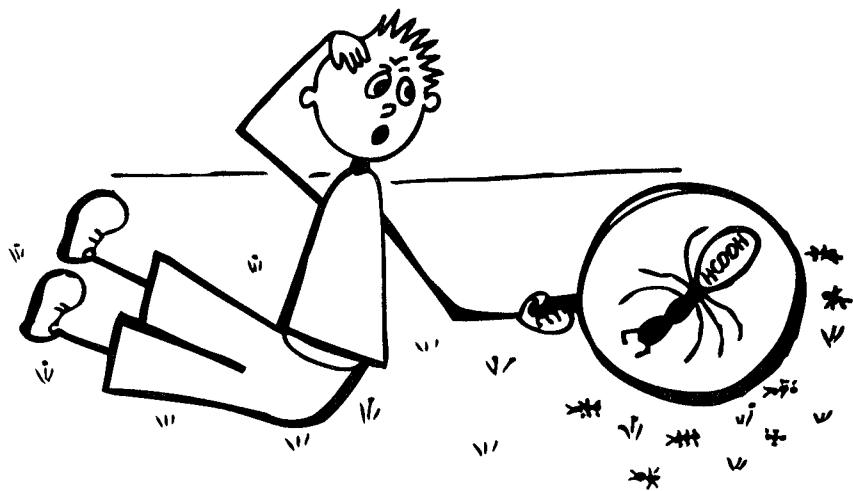
Прежде чем приступить к обнаружению анионов, необходимо нейтрализовать полученный раствор до $\text{pH} \approx 7$ уксусной или хлороводородной кислотой. При нейтрализации в осадок выпадают гидроксид алюминия, гидрокарбонат меди и др.:



Этот осадок отделяют, а в фильтрате обнаруживают анионы I–III групп. Образование осадка с раствором хлорида бария в нейтральной среде указывает на присутствие анионов I группы, а с раствором нитрата серебра в азотнокислой среде — анионов II группы. При отсутствии анионов I и II групп проводят обнаружение анионов III группы.

Глава 5

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Органическая химия может вполне свести человека с ума. Она создает у меня впечатление девственного тропического леса, полного самых удивительных вещей; из этой чудовищной и безграничной чащи невозможно выбраться — и в нее страшно войти.

Ф. Вёлер

5.1. Особенности анализа органических веществ

Качественный анализ органических веществ имеет ряд особенностей по сравнению с обнаружением и идентификацией неорганических соединений. Как правило, органические вещества имеют более сложное строение, чем неорганические. При анализе органических веществ обязательным является определение их физических констант: температуры плавления (или затвердевания) и кипения, плотности, показателя преломления, удельного вращения, удельного или молярного коэффициентов поглощения при определенной длине волны и т.д.

Данная глава посвящена обнаружению и идентификации органических веществ с помощью химических реакций. Основные виды качественного анализа органических веществ — элементный и функциональный. *Качественный элементный анализ* позволяет обнаружить элементы, входящие в состав исследуемого соединения (количественный элементный анализ — определить содержание каждого элемента). Обычно обнаруживают С, Н, S, N, галогены, реже — Р, As и другие элементы. *Качественный функциональный анализ* заключается в проведении аналитических реакций с участием определенных функциональных групп.

5.2. Качественный элементный анализ

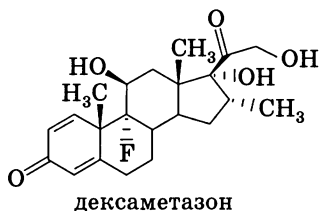
При проведении качественного элементного анализа исследуемое органическое вещество разрушают — как правило, с использованием окислительно-восстановительных реакций. Образующиеся неорганические вещества, содержащие исследуемый элемент, обнаруживают с помощью различных аналитических реакций, описанных в предыдущей главе.

Обнаружение водорода и углерода. Для разрушения органических веществ с целью обнаружения указанных элементов используются различные окислители, например оксид меди (II) и оксид молибдена (VI). При нагревании исследуемой пробы с избытком прокаленного CuO образуются капли воды в верхней части пробирки и оксид углерода (IV), который пропускают через раствор гидроксида бария. В результате реакции выделяется осадок BaCO_3 . При разрушении органических веществ оксидом молибдена (VI) углерод окисляется до CO_2 , а MoO_3 восстанавливается до молибденовой сини.

Водород можно обнаружить посредством нагревания пробы с серой либо сульфитом или тиосульфатом натрия. При этом выделяется H_2S , который вызывает почернение бумаги, импрегнированной ацетатом свинца (II).

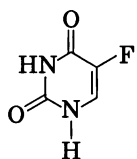
Обнаружение галогенов. В качестве предварительного исследования для обнаружения атомов хлора, брома и иода в органических соединениях может быть использована *проба Бейльштейна*: исследуемое вещество помещают на предварительно прокаленную медную проволоку и вносят в бесцветное пламя горелки. Оксид меди (II) взаимодействует с галогенсодержащим органическим веществом с образованием галогенида меди (II), который затем восстанавливается до летучего галогенида меди (I), окрашивающего пламя в сине-зеленый (CuCl , CuBr) или зеленый (CuI) цвет. Поскольку CuF является нелетучим соединением, фторсодержащие органические соединения этим способом не обнаруживаются. Обнаружению галогенов в условиях реакции Бейльштейна¹ мешают мочевины, карбоновые кислоты и некоторые другие вещества.

При обнаружении фтора в органических соединениях навеску исследуемого вещества (например, полусинтетического глюкокортикоида дексаметазона, формула которого приведена ниже) смешивают с оксидом магния, помещают в тигель и прокаливают до получения остатка белого цвета. Этот остаток затем обрабатывают хлороводородной кислотой, раствор фильтруют, а фторид-ионы обнаруживают в фильтрате по реакции с цирконий-ализариновым комплексом:



¹ Способ обнаружения галогенов в органических соединениях был предложен в 1872 г. русским химиком-органиком Федором Федоровичем (Фридрихом Конрадом) Бейльштейном (1838–1906). Бейльштейн — инициатор создания и первый издатель многотомного «Справочника по органической химии» («Handbuch der organischen Chemie»), выходящего с 1880 г. до настоящего времени и включающего информацию о всех известных на время выпуска очередного тома органических соединениях.

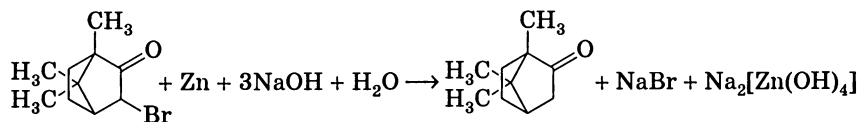
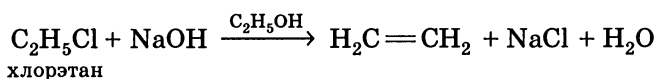
Обнаружение фтора в молекуле фторурацила — лекарственного средства противоопухолевого действия — проводят с помощью насыщенного раствора CrO_3 в серной кислоте. В стеклянную пробирку помещают 0,5 мл реагента и несколько миллиграммов исследуемого лекарственного средства. Содержимое пробирки нагревают на открытом пламени до появления белых паров. В процессе реакции образуется фтороводород, который взаимодействует с внутренней поверхностью пробирки, в результате чего она становится гидрофобной и перестает смачиваться водным раствором:



фторурацил

Кроме того, для перевода органически связанного фтора в ионное состояние используют сплавление исследуемого вещества с металлическим натрием, а также (как и для других галогенов) сжигание в колбе, заполненной кислородом (см. гл. 3).

При обнаружении хлора и брома пробу сплавляют с безводным карбонатом натрия, нагревают с водным или спиртовым раствором гидроксида натрия либо обрабатывают при нагревании раствором NaOH и цинковой пылью, например:

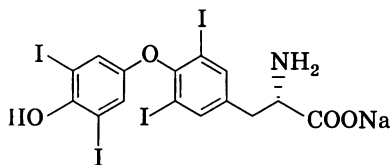


бромкамфора

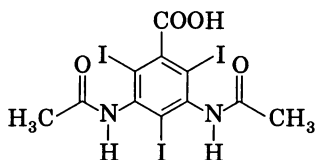
После подкисления фильтрата разбавленной азотной кислотой хлорид-ионы обнаруживают посредством реакции с AgNO_3 . Бромид-ионы окисляют хлорамином — и наблюдают желто-бурную окраску хлороформного слоя.

Иод образует с атомами углерода менее прочные связи, чем другие галогены. Такие связи можно разрушить при нагревании. Большинство иодсодержащих лекарственных средств (на-

пример, левотироксин-натрий — гормон щитовидной железы, иопаноевую кислоту — рентгеноконтрастное средство и др.) идентифицируют, в частности, следующим образом: небольшую навеску (около 50 мг) исследуемого вещества помещают на фарфоровую пластинку и осторожно нагревают над пламенем — при этом образуются фиолетовые пары иода:



левотироксин-натрий



иопаноевая кислота

Для обнаружения органически связанного иода используется также кипячение исследуемого вещества с концентрированной серной кислотой: при этом происходит выделение фиолетовых паров иода. Если затем к охлажденному раствору добавить хлороформ, то слой органического растворителя окрасится в фиолетовый цвет.

Обнаружение серы. В процессе выполнения качественного элементного анализа серу, присутствующую в молекулах органических веществ, переводят в сульфид- или сульфат-ионы. В первом случае пробу сплавляют с металлическим натрием, обрабатывают дистиллированной водой и фильтруют. Сульфид-ионы, находящиеся в фильтрате, обнаруживают с помощью ацетата свинца (II) или нитропрусида натрия. Во втором случае пробу обрабатывают окислителем (концентрированной азотной кислотой, нитратом калия (сплавление) и др.) и затем обнаруживают сульфат-ионы посредством реакции с растворимыми солями бария.

Обнаружение азота. При сплавлении азотсодержащего органического вещества с металлическим натрием образуется NaCN. Для обнаружения цианид-ионов проводят реакции образования тиоцианата железа (III) и берлинской лазури.

Обнаружение фосфора. Для минерализации органических веществ, содержащих фосфор, используют различные реагенты. Так, минерализацию с помощью оксида кальция проводят в платиновом тигле при нагревании. После охлаждения содержимое тигля растворяют в нескольких миллилитрах 2 М HNO₃. Рас-

твор исследуют на наличие фосфат-ионов, для чего используют реакцию образования 12-молибдофосфата аммония либо более чувствительную реакцию образования молибденовой сини (см. 4.5.2).

5.3. Качественный функциональный анализ

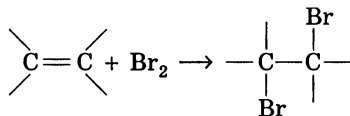
Функциональной группой называют атом или группу атомов, определяющие «функцию», т.е. характер химической активности органического соединения.

В состав функциональной группы, как правило, должен входить один или несколько гетероатомов (кислород, азот, сера, фосфор, галогены). Исключение составляют π -электронные функциональные группы, представляющие собой атомы углерода, связанные между собой двойной или тройной связью. У насыщенных углеводородов (алканов и циклоалканов) функциональной группы нет, так как связь C—H таковой не является.

5.3.1. Алкены (алкины)

Важнейшими реакциями, характерными для непредельных углеводородов, являются реакции электрофильного присоединения. Алкины, в молекулах которых содержится терминальная тройная связь, проявляют более выраженные по сравнению с другими углеводородами кислотные свойства и образуют малорастворимые соли с катионами тяжелых металлов.

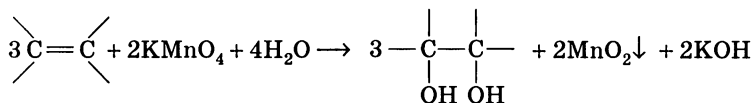
1. Раствор брома в CCl_4 или в воде (бромная вода) при взаимодействии с непредельными углеводородами обесцвечивается (без выделения бромоводорода):



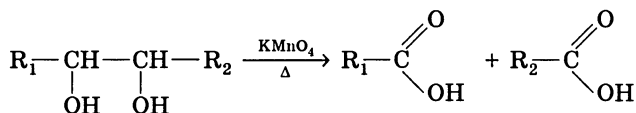
2. Реакция Вагнера¹. При взаимодействии алкенов с водным раствором перманганата калия на холоду образуются гликоли.

¹ Реакция окисления непредельных органических соединений 1%-м раствором перманганата калия была предложена в 1888 г. русским химиком-органиком Егором Егоровичем Вагнером (1849–1903). В зарубежной литературе аналогичная реакция называется пробой Байера.

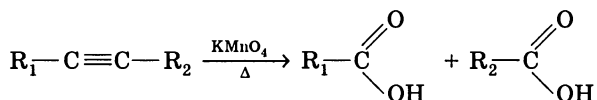
При этом исходная окраска раствора KMnO_4 исчезает и выпадает бурый осадок MnO_2 :



При нагревании реакционной смеси происходит окисление гликолей с разрывом углеродной цепи:

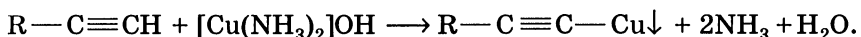
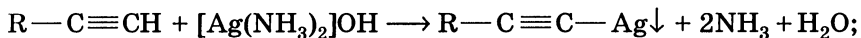


Алкины окисляются перманганатом калия до карбоновых кислот:



3. Образование алкинидов (ацетиленидов) серебра и меди (I).

При взаимодействии алкинов, содержащих в молекуле терминальную тройную связь, с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) образуются осадки алкинидов серебра и меди (I) соответственно:

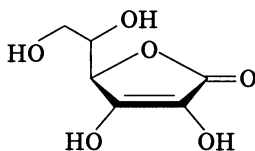


Алкиниды серебра представляют собой желтые (или белые) вещества, которые и при нагревании становятся серыми. Алкиниды меди окрашены в красно-фиолетовый цвет. Данные вещества устойчивы к действию воды (между атомами углерода и металла образуется ковалентная связь) и разрушаются только под действием сильных кислот. В сухом виде алкиниды серебра и меди легко взрываются.

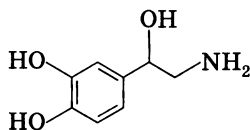
Реакция образования алкинидов серебра используется в фармацевтическом анализе для идентификации лекарственных средств, содержащих этинильную группу, например некоторых полусинтетических гестагенов и эстрогенов.

5.3.2. Органические вещества, содержащие гидроксильную группу

Различают три класса гидроксилсодержащих органических соединений: спирты, енолы и фенолы. Спиртами называют производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп, связанных с sp^3 -гибридными атомами углерода. У енолов гидроксильные группы связаны с sp^2 -гибридными атомами углерода. Фенолы представляют собой гидроксилсодержащие органические соединения, у которых ОН-группы связаны с sp^2 -гибридными атомами углерода, входящими в состав ароматической системы. В состав биологически активных соединений и лекарственных веществ могут входить гидроксильные группы различных типов. Например, в молекуле норадреналина имеются два фенольных и один спиртовой гидроксил, в молекуле аскорбиновой кислоты — два енольных и два спиртовых:



аскорбиновая кислота



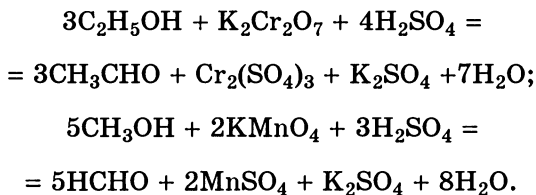
норадреналин

Спирты

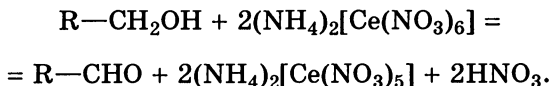
Для идентификации спиртов используют реакции окисления и замещения ОН-группы на атом галогена, а также нуклеофильные свойства данных веществ, обуславливающие их способность образовывать сложные эфиры.

1. Окисление. Первичные спирты окисляются (в зависимости от условий) до альдегидов или карбоновых кислот; вторичные — до кетонов. Третичные спирты окисляются в жестких условиях с разрывом углеродной цепи. В качестве окислителей при идентификации спиртов чаще всего используют дихромат калия или перманганат калия в серноокислой среде. По мере протекания реакции окисления спиртов происходит изменение окраски раствора $K_2Cr_2O_7$ от оранжевой до зеленой, а раствор $KMnO_4$ обес-

цесчивается. Образующиеся альдегиды или кетоны можно затем обнаружить при помощи соответствующих реакций:

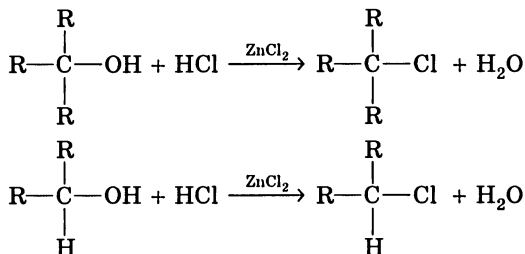


В качестве реагента-окислителя при идентификации спиртов используется также раствор гексанитратоцерата (IV) аммония в разбавленной азотной кислоте. Исходный реагент окрашен в желтый цвет (аналогичный комплекс церия (III) бесцветен). При его взаимодействии со спиртами образуются комплексные соединения красного цвета. С течением времени Ce (IV) окисляет молекулу спирта до альдегида или кетона, при этом происходит обесцвечивание раствора:



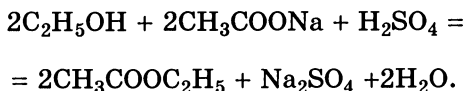
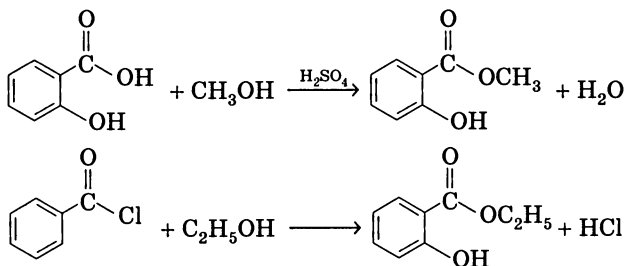
Скорость протекания данной реакции зависит от структуры спирта — так, первичные спирты окисляются быстрее вторичных, а те, в свою очередь, быстрее третичных.

2. Проба Лукаса позволяет различать первичные, вторичные и третичные спирты. В качестве реагента используется раствор безводного хлорида цинка в концентрированной хлороводородной кислоте. Продуктами реакции являются алкилгалогениды, нерастворимые в реакционной смеси и образующие вначале эмульсию, а затем слой масла. Третичные спирты вступают в реакцию практически мгновенно, вторичные — в течение 5–10 мин:

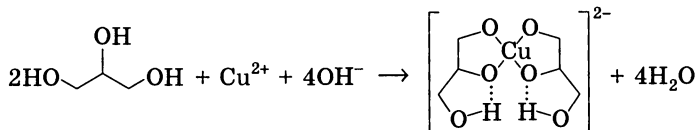


Первичные спирты (за исключением аллилового и бензилового) в данную реакцию не вступают.

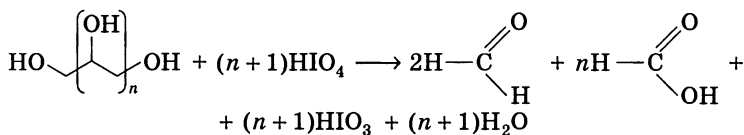
3. Образование сложных эфиров. Реакцию этерификации спиртов проводят с участием карбоновых кислот, ангидридов, галогенангидридов кислот, а также смеси соли карбоновой кислоты и серной кислоты. Образующиеся сложные эфиры имеют характерный запах:



4. Реакция со свежесажженным гидроксидом меди (II) используется для идентификации многоатомных спиртов, содержащих vicинально расположенные OH-группы (этиленгликоля, глицерина, углеводов и др.). При взаимодействии указанных веществ со свежесажженным гидроксидом меди (II) происходит растворение голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием растворимого в воде комплексного соединения синего цвета. Например, уравнение реакции для глицерина имеет следующий вид:



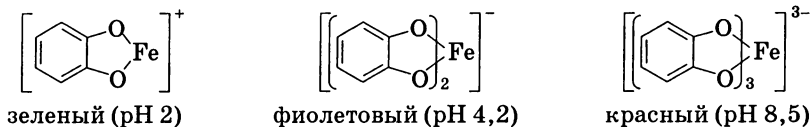
5. Реакция Малапрада. Многоатомные спирты, содержащие vicинальные OH-группы, разрушаются на холоду иодной кислотой (либо периодатом калия в кислой среде), окисляясь до формальдегида и муравьиной кислоты. Образующийся формальдегид можно обнаружить с помощью хромотроповой или фуксинсернистой кислот (см. ниже):



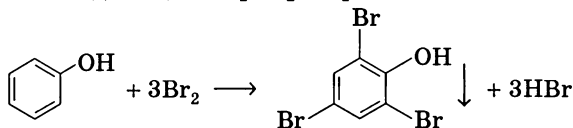
Фенолы

Реакции идентификации фенолов обусловлены кислотными свойствами этих веществ, их способностью взаимодействовать с различными электрофильными реагентами (бромом, азотистой кислотой, солями диазония, альдегидами, кетонами, ангидридами карбоновых кислот и др.), а также восстановительными свойствами данного класса органических соединений.

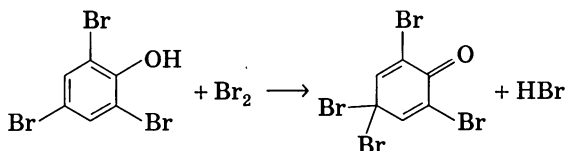
1. Хлорид железа (III) образует с фенолами окрашенные внутрикомплексные соединения. Состав и окраска продуктов реакции зависят от количества и расположения гидроксильных групп в молекуле фенола, а также наличия в ней других функциональных групп. Например, при взаимодействии с ионами Fe^{3+} фенола, резорцина или α -нафтола образуется комплексное соединение фиолетового цвета, β -нафтола — зеленого. Состав продуктов реакции также зависит от pH раствора. Так, пирокатехин образует с ионом Fe^{3+} комплексные соединения следующего состава:



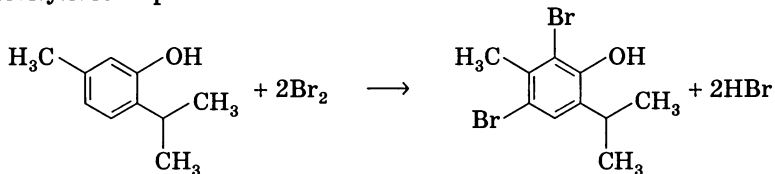
2. Бромная вода. При взаимодействии фенола с бромом образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:



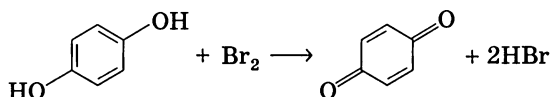
При избытке брома 2,4,6-трибромфенол превращается в 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенон, окрашенный в желтый цвет:



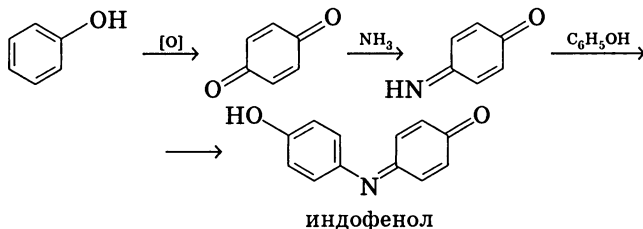
Другие фенолы при взаимодействии с бромом образуют бромпроизводные, число атомов галогена в которых зависит от строения исходного фенола. Например, тимол взаимодействует с двумя молекулами брома:



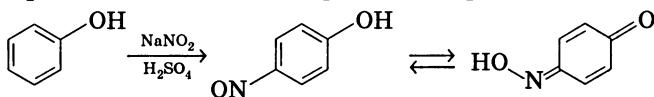
Некоторые фенолы, такие как пирокатехин или гидрохинон, при взаимодействии с бромом не образуют бромпроизводных, а окисляются до соответствующих хинонов:

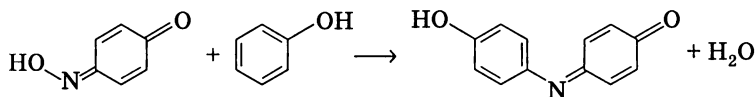


3. Образование индофенолов характерно для фенолов, имеющих свободное *орто*- или *пара*-положение. Существуют два варианта проведения данной реакции. Первый из них предполагает окисление фенола до хинона и последующее его взаимодействие с аммиаком и неокисленной молекулой фенола либо с аминифенолом. В качестве окислителей могут быть использованы хлорамин, хлорная известь, пероксид водорода, дихромат калия и т.д.:

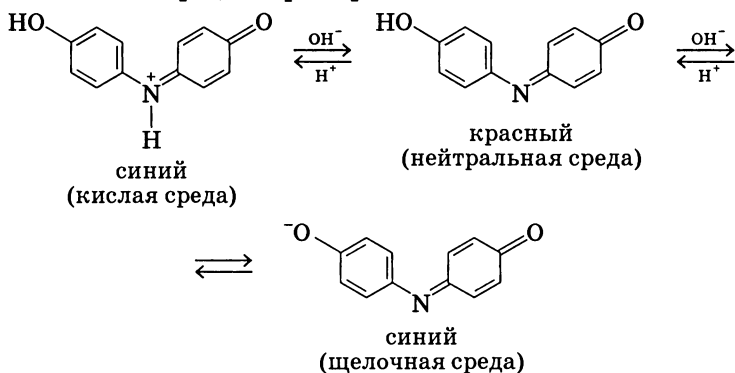


Второй вариант реакции образования индофенола (*реакция Либермана*) предполагает использование в качестве реагентов нитрита натрия и концентрированной серной кислоты. Вначале фенол подвергается нитрозированию с образованием *n*-нитрозофенола, который затем изомеризуется до *n*-хиноноксима. В результате реакции последнего с фенолом образуется индофенол:

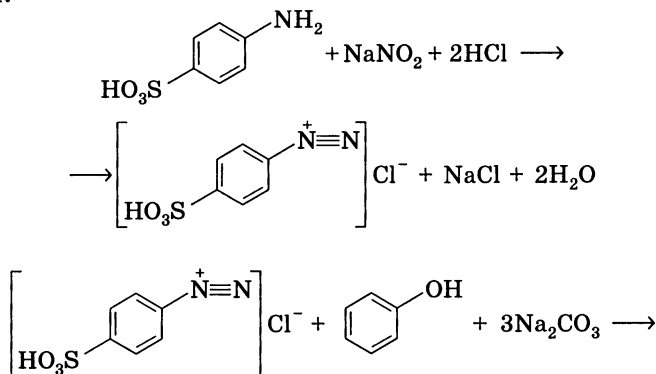


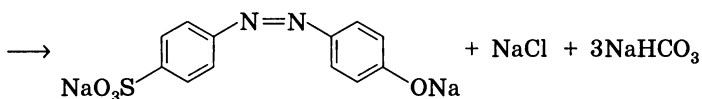


Индофенолы обладают индикаторными свойствами — их окраска зависит от pH, например:

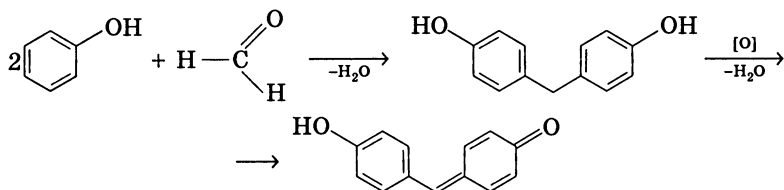


4. Азосочетание. При взаимодействии фенолов с солями диазотия в слабощелочной среде (pH 7–10) образуются азокрасители, имеющие различную окраску — от желтой до красной. Для проведения этой реакции обычно используют раствор диазотированной сульфаниловой кислоты, получаемой взаимодействием сульфаниловой кислоты с нитритом натрия и хлороводородной кислотой. При температуре 0 °С такой раствор устойчив в течение трех дней. Поскольку реакция азосочетания протекает в слабощелочной среде, к реактиву непосредственно перед его использованием добавляют необходимое количество раствора карбоната натрия:



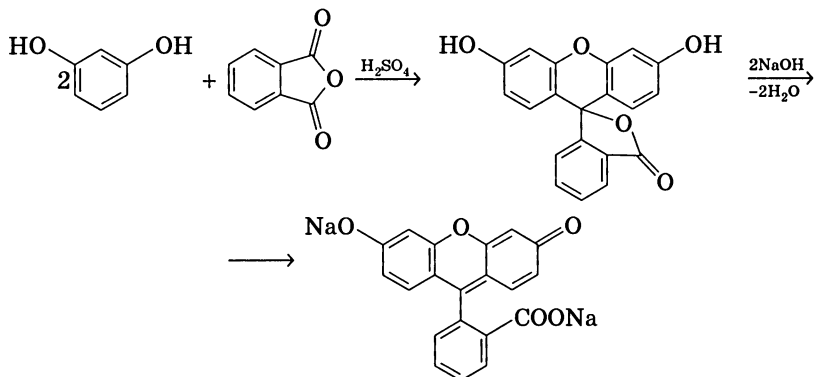


5. Образование арилметановых красителей происходит при конденсации фенолов с альдегидами, кетонами или ангидридами кислот. Например, при нагревании фенола (либо его простого эфира) с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте (*реактивом Марки*) образуется соединение красного цвета:



Реактив Марки широко применяется в фармацевтическом и химико-токсикологическом анализе для обнаружения и идентификации многих лекарственных средств и наркотиков, например морфина, героина, кодеина, папаверина, промедола, метамфетамина и др.

При сплавлении резорцина и фталевого ангидрида в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты образуется флуоресцеин. Если полученный сплав растворить в разбавленном растворе щелочи, то образуется раствор, обладающий интенсивной желто-зеленой флуоресценцией:



5.3.3. Альдегиды и кетоны

Для веществ, содержащих в молекуле карбонильную группу, характерны реакции нуклеофильного присоединения и замещения, многие из которых сопровождаются образованием окрашенных или малорастворимых продуктов. Идентификация альдегидов может быть также основана на их восстановительных свойствах.

1. Реакции с N-содержащими нуклеофилами. Альдегиды и кетоны вступают в реакции замещения с гидросиламином, семикарбазидом, фенилгидразином, 2,4-динитрофенилгидразином и другими реагентами. Образующиеся соединения малорастворимы в воде и имеют характерные температуры плавления (табл. 5.1):

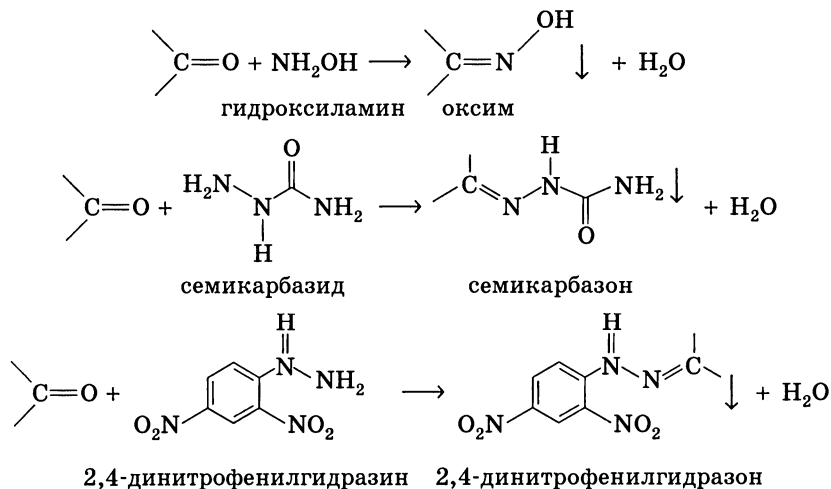


Таблица 5.1

Температуры плавления (°C) некоторых карбонильных соединений и их производных

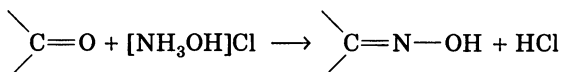
Вещество	Исходное соединение	Оксим	Семикарбазон	2,4-динитрофенилгидразон
Этаналь	-123	47	169	168
Ацетон	-95	59	187	126
Пропаналь	-81	40	89	155
Фурфурол	-36	74	203	230

Окончание табл. 5.1

Вещество	Исходное соединение	Оксим	Семикарбазон	2,4-динитро-фенилгидразон
Бензальдегид	-26	35	224	237
Бензофенон	48	140	164	239
Ванилин	81	117	239	269
Камфора	175	120	236	162

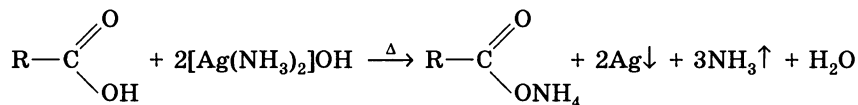
Динитрофенилгидразоны карбонильных соединений, не содержащих сопряженных связей, окрашены в желтый цвет. Если в молекуле исходного альдегида или кетона карбонильная группа участвует в сопряжении, то образуются динитрофенилгидразоны оранжевого (бензальдегид) или красного (цитраль) цвета.

При взаимодействии карбонильных соединений с гидроксидом гидроксиламина кроме оксимов образуется также хлороводород, что можно обнаружить с помощью кислотно-основных индикаторов:



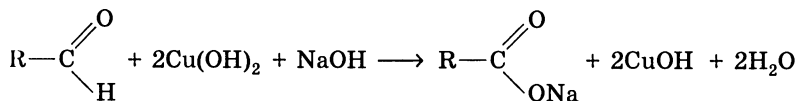
2. Окисление альдегидной группы. Альдегиды — в отличие от кетонов — легко окисляются до карбоновых кислот. Специфическими окислительными реагентами, используемыми для идентификации альдегидной группы, являются реактив Толленса (аммиачный раствор оксида серебра), реактив Фелинга (щелочной раствор комплексного тартрата меди (II)) и реактив Несслера (щелочной раствор тетрароданомеркурата (II) калия).

Реактив Толленса¹. При взаимодействии альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра при легком нагревании на внутренних стенках пробирки образуется тонкая пленка металлического серебра («серебряное зеркало»). Если стенки пробирки недостаточно чисты, серебро выделяется в виде осадка серого или черного цвета:

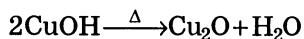


¹ Данный реактив был предложен в 1881 г. немецким химиком-органиком и биохимиком Бернгардом Христианом Готфридом Толленсом (*Tollens*) (1841–1918).

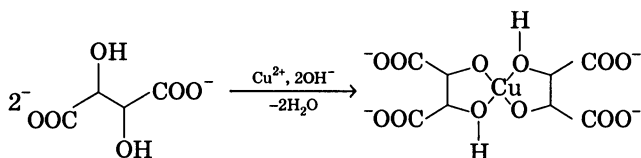
Гидроксид меди (II) и реактив Фелинга. Продуктом реакции гидроксида меди (II) с альдегидами является гидроксид меди (I), окрашенный в желтый цвет:



При нагревании гидроксид меди (I) превращается в кирпично-красный оксид меди (I):

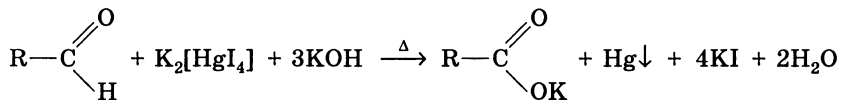


Для проведения данной реакции обычно используют не гидроксид меди (II), а растворимый в воде комплексный тартрат меди (II) (реактив Фелинга)¹, который получают смешиванием растворов сульфата меди и щелочного раствора калия — натрия тартрата:



Большинство ароматических альдегидов не вступают в реакцию с реактивом Фелинга, поскольку в щелочной среде для них характерна реакция Канниццаро, в результате которой образуются карбоновые кислоты и ароматические спирты.

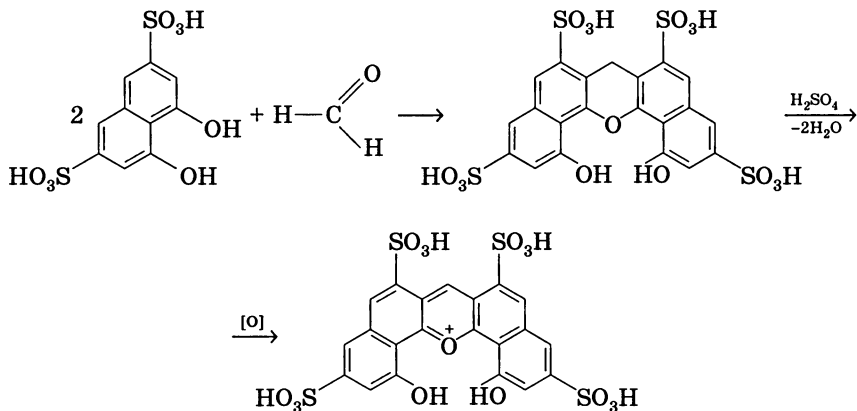
Реактив Несслера. При взаимодействии альдегидов со щелочным раствором тетраиодмеркурата (II) калия образуется осадок металлической ртути серого или черного цвета. Эта реакция высокочувствительна, а потому может быть использована для обнаружения примесей альдегидов в лекарственных средствах:



3. Конденсация с фенолами. Выше было описано использование реакции альдегидов и кетонов с фенолами для идентификации фенолов. Подобные реакции могут быть использованы и для

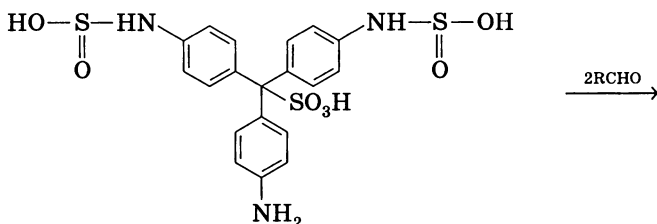
¹ Реактив был предложен в 1850 г. немецким химиком-органиком и технологом Германом Христианом Фелингом (*Fehling*) (1812–1885).

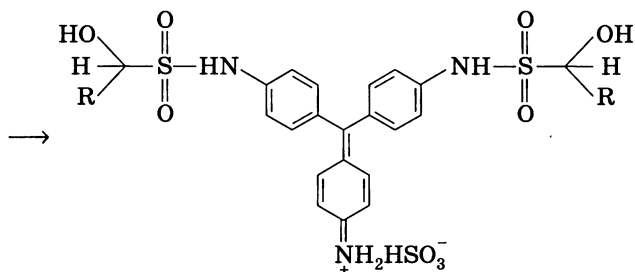
идентификации карбонильных соединений. В частности, специфическим реагентом для формальдегида является хромотроповая кислота (1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфоновая кислота). Продукт реакции окрашен в фиолетовый цвет:



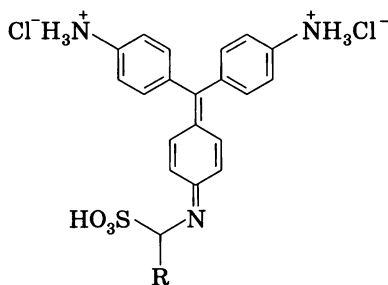
4. Обесцвечивание фуксинсернистой кислоты. При взаимодействии фуксина с сульфит-ионами образуется бесцветная фуксинсернистая кислота (см. 4.5.2), которая реагирует с альдегидами, образуя краситель пурпурно-фиолетового цвета (окраска данного вещества отличается от окраски исходного фуксина). Некоторые кетоны могут взаимодействовать с сернистой кислотой, высвобождая исходный краситель розового цвета: таким образом, появление розовой, а не пурпурно-фиолетовой, окраски не является положительной реакцией на альдегиды.

Известны два варианта объяснения механизма взаимодействия альдегидов с фуксинсернистой кислотой. Согласно первому из них, альдегиды взаимодействуют с сульфинильными группами в молекуле фуксинсернистой кислоты, образуя сульфонамиды.

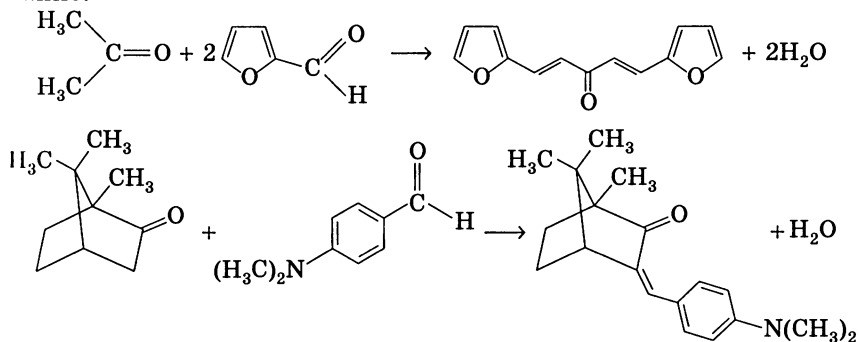




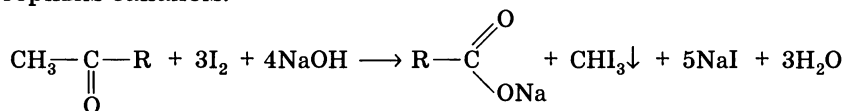
Согласно второму варианту, подтвержденному методами УФ- и ЯМР-спектроскопии, в процессе реакции образуются алкилсульфоновые кислоты, в которых сера связана с углеродом, а не с азотом:



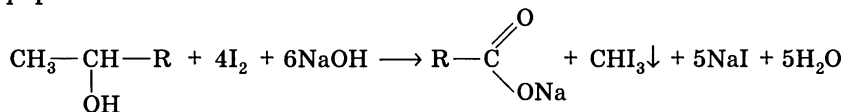
5. Конденсация с альдегидами. Многие карбонильные соединения вступают в реакцию кротоновой конденсации — при этом продукты реакции могут быть окрашены. Данная реакция обычно используется для идентификации кетонов. В качестве реагентов применяют фурфурол, *n*-диметиламинобензальдегид и др. Например, при взаимодействии ацетона с фурфуролом или камфоры с *n*-диметиламинобензальдегидом появляется красное окрашивание:



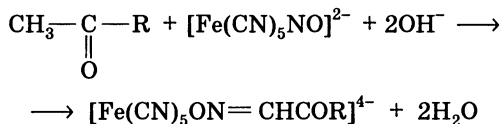
6. Иодоформная проба. В данную реакцию вступают карбонильные соединения, в молекулах которых содержится группировка $\text{CH}_3\text{—C(O)—}$, например ацетальдегид, ацетон. При взаимодействии таких веществ с иодом в щелочной среде образуется иодоформ — малорастворимое в воде вещество желтого цвета с характерным запахом:



Такую же реакцию дают спирты, содержащие группировку атомов $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—}$, например этанол, пропанол-2. Указанные вещества окисляются иодом в щелочной среде (гипоиодит-ионами) до альдегидов и кетонов, которые затем образуют иодоформ:



7. Нитропруссид натрия взаимодействует в щелочной среде с метилкетонами с образованием изонитросоединения; одновременно степень окисления железа понижается от +3 до +2. Аналитический эффект реакции — появление красного окрашивания:

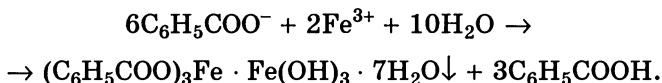


5.3.4. Карбоновые кислоты и их производные

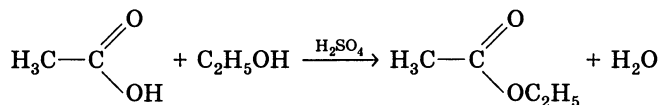
Идентификация карбоновых кислот основана на их кислотных свойствах и способности к комплексообразованию с катионами некоторых металлов, а также реакциях этерификации. Для идентификации производных карбоновых кислот используется реакция нуклеофильного замещения с гидроксиламином и последующее получение солей образующихся гидроксамовых кислот.

1. Образование солей с катионами тяжелых металлов. При взаимодействии карбоновых кислот и их анионов с катионами тяжелых металлов (меди, железа, кобальта) образуются соединения, имеющие различную окраску и растворимость — в зави-

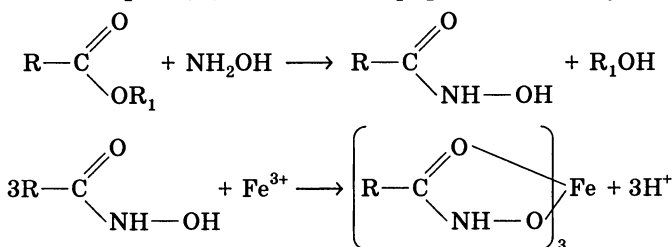
симости от природы металла и строения карбоновой кислоты. Подобные реакции используются для обнаружения ацетатов, бензоатов, никотиновой кислоты и т.д. Например, при взаимодействии бензоат-ионов с ионами Fe^{3+} образуется осадок розовато-желтого цвета:



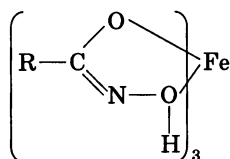
2. Образование сложных эфиров. В результате реакции карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры, имеющие более высокую летучесть, чем исходные соединения, и обладающие характерным запахом:



3. Гидроксамовая проба. Производные карбоновых кислот (ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы) взаимодействуют с гидроксиламином с образованием соответствующих гидроксамовых кислот, которые, в свою очередь, образуют окрашенные соли с катионами железа (III) или меди (II). Гидроксаматы железа окрашены в вишнево-красный цвет, гидроксаматы меди — в зеленый. Уравнения реакций, протекающих при проведении гидроксамовой пробы, для сложного эфира имеют следующий вид:



В литературе встречается также и другая формула гидроксамата железа:

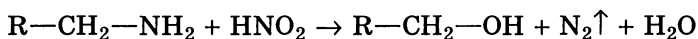


Гидроксамовая проба используется в фармацевтическом анализе для идентификации сложных эфиров (кортизона ацетата, тестостерона пропионата и др.), амидов (индометацина), лактамов (β -лактамных антибиотиков).

5.3.5. Амины

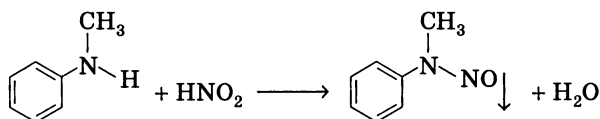
Идентификация аминов базируется на их основных и нуклеофильных свойствах, а также способности вступать в реакции электрофильного замещения с азотистой кислотой.

1. Реакции с азотистой кислотой. Первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой (для получения реагента используется NaNO_2 и HCl) образуют катионы диазония. В случае алифатических аминов такие катионы неустойчивы даже на холоду и распадаются с выделением азота и образованием спиртов, простых эфиров, алкенов и других продуктов:

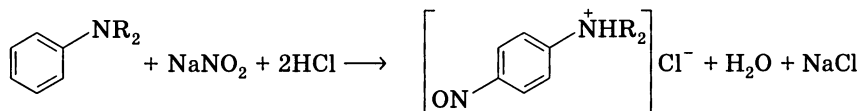


Катионы диазония, образующиеся из первичных ароматических аминов, устойчивы при 0°C и могут вступать в реакции азосочетания с фенолами и ароматическими аминами (см. ниже).

Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют *N*-нитрозамины — желтоватые масла или твердые соединения:



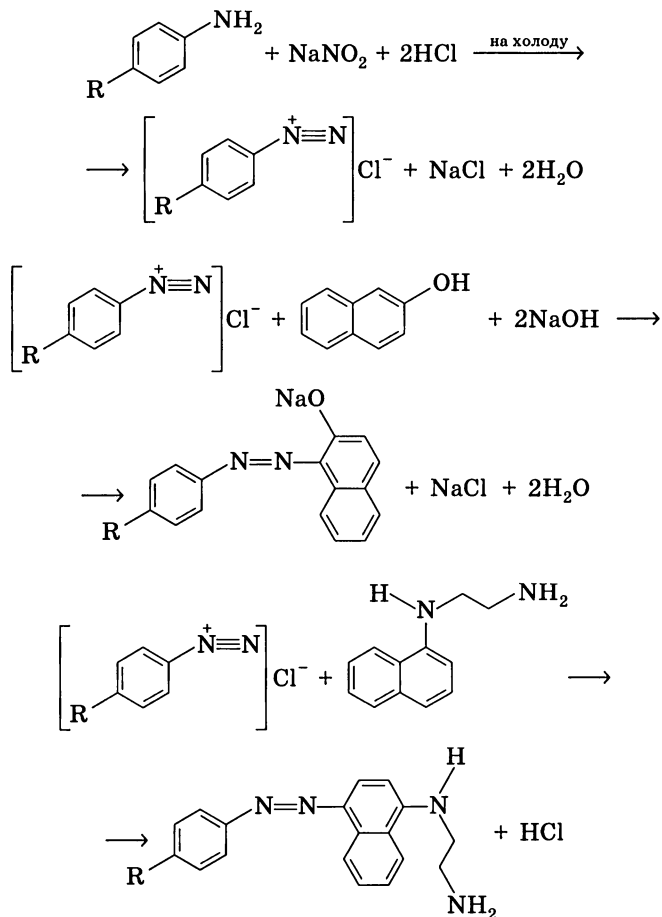
Третичные ароматические амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием *S*-нитрозопроизводных:



Продукты данной реакции окрашены в оранжевый цвет. При добавлении щелочи их окраска изменяется до синей или зеленой.

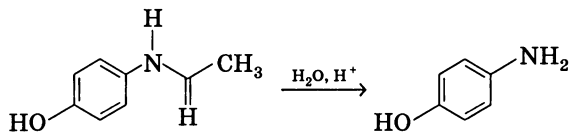
2. Образование азокрасителей происходит при взаимодействии катионов диазония, получаемых в результате реакции первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, фенолами

или ароматическими аминами. В первом случае реакцию проводят в слабощелочной среде, во втором — в слабокислой. В фармацевтическом анализе в качестве реагента-фенола обычно используют β-нафтол, а в качестве реагента-амин — N-(1-нафтил)этилендиамин. Образующиеся азокрасители обычно имеют красный цвет:

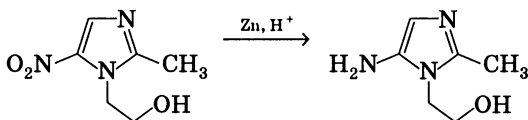


Реакция образования азокрасителей используется в фармацевтическом анализе для идентификации лекарственных средств, содержащих первичную ароматическую аминогруппу (сульфаниламидов, производных *n*-аминобензойной кислоты и др.). Кроме того, ее можно применять для идентификации веществ, которые

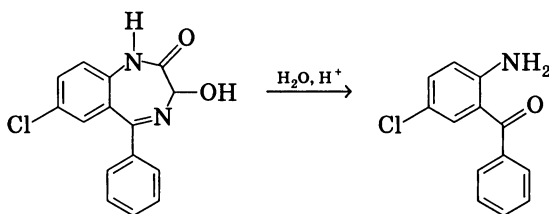
при определенных условиях можно превратить в первичные ароматические амины: нитросоединений, ацилпроизводных ароматических аминов, производных 1,4-бензодиазепина и т.д. Ниже приведены схемы реакций превращения некоторых из таких лекарственных средств в первичные ароматические амины:



парацетамол

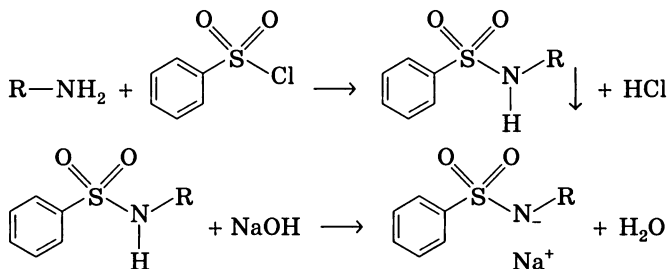


метронидазол

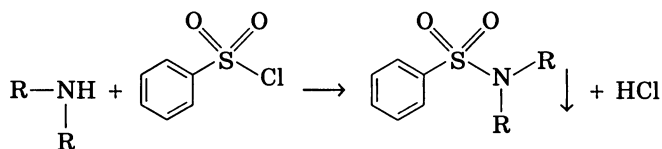


оксазепам

3. Проба Гинсберга основана на взаимодействии аминов с хлорангидридом бензолсульфоновой кислоты. Первичные амины образуют при этом амид, который растворяется при добавлении щелочи:

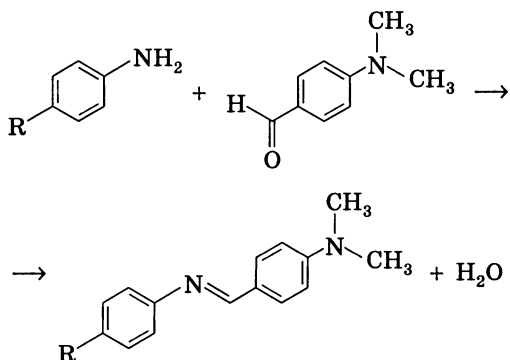


Осадок, образующийся при взаимодействии вторичных аминов с хлорангидридом бензолсульфоновой кислоты, не растворяется при добавлении щелочи:



Третичные амины с хлорангидридом бензолсульфоновой кислоты не реагируют.

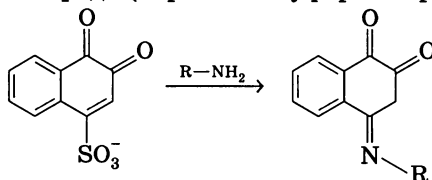
4. Образование шиффовых оснований. При взаимодействии первичных ароматических аминов с ароматическими или алифатическими альдегидами образуются азометины (шиффовы основания, анилы), имеющие желтую или оранжевую окраску. Например, при использовании в качестве реагента *n*-диметиламинобензальдегида протекает следующая реакция¹:



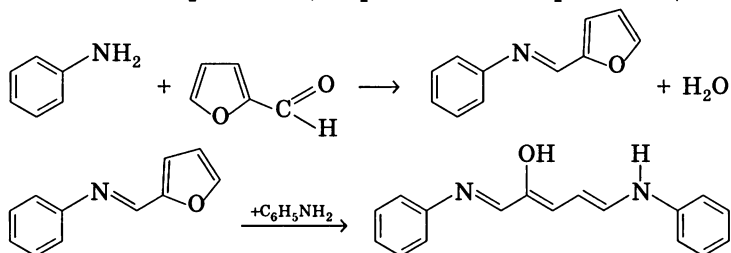
Разновидностью реакции образования шиффовых оснований является *лигниновая проба*, используемая в качестве тест-метода при внутриаптечном контроле качества лекарственных средств. При нанесении на кусочек древесины или газетной бумаги раствора исследуемого лекарственного средства, являющегося первичным ароматическим амином, и капли разведенной хлороводородной кислоты появляется оранжево-желтое окрашивание. При гидролизе лигнина, входящего в состав древесины, образуются ароматические альдегиды (*n*-гидроксibenзальдегид, ванилин и др.), которые взаимодействуют с первичными ароматическими аминами с образованием окрашенных шиффовых оснований.

¹ Продукты данной реакции названы «шиффовые основания» в честь немецкого химика Хуго Шиффа (*Schiff*) (1834–1915).

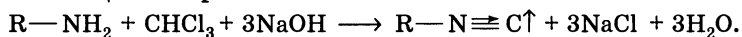
5. 1,2-Нафтохинон-4-сульфонат натрия образует с первичными аминами соединения, окрашенные в красный цвет. Реакцию проводят в щелочной среде (боратный буферный раствор):



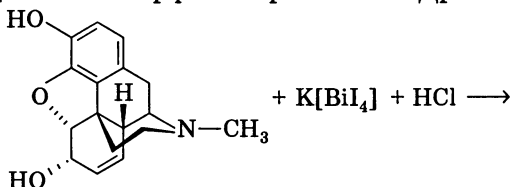
6. Фурфурол образует с первичными ароматическими аминами полиметиновые красители. Реакция протекает в две стадии. Вначале образуется шиффово основание, которое затем реагирует со второй молекулой ароматического амина с образованием полиметинового красителя, окрашенного в красный цвет:



7. Изонитрильная проба. Первичные амины взаимодействуют с хлороформом в щелочной среде с образованием изонитрилов, имеющих неприятный запах:



8. Общеалкалоидные осадительные реактивы. Органические основания, являющиеся третичными аминами, образуют в кислой среде с некоторыми кислотами (пикриновой и др.) и комплексными анионами (табл. 5.2) осадки различного цвета. Подобные реакции широко применяются для обнаружения и идентификации алкалоидов и синтетических лекарственных средств основного характера. В качестве примера ниже приведено уравнение реакции взаимодействия морфина с реактивом Драгендорфа:



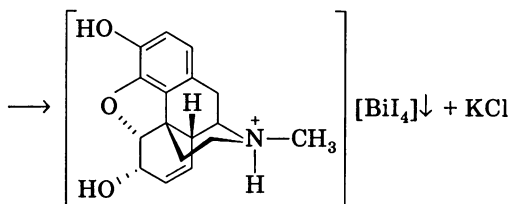


Таблица 5.2

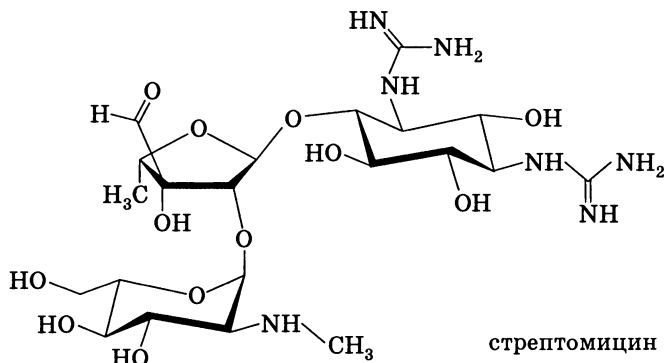
Общеалкалоидные осадительные реактивы

Авторское название реактива	Реагент	Характер осадков
Вигнера — Бушарда	$\text{K}[\text{I}_3]$ триодид калия	Коричневые (обычно в виде хлопьев)
Драгендорфа	$\text{K}[\text{BiI}_4]$ тетраиодовисмутат (III) калия	От желто-оранжевого до красного
Майера	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ тетраиодомеркурат (II) калия	Белые или желтоватые
Марме	$\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ тетраиодокадмиат (II) калия	Белые или желтоватые
Шейблера	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фосфорновольфрамовая кислота	Белые аморфные
Зонненштейна	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фосфорномолибденовая кислота	Светло-желтые или коричневато-желтые аморфные или кристаллические

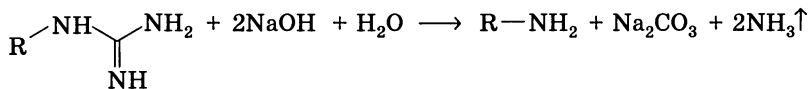
5.3.6. Производные гуанидина

Остаток гуанидина содержится в молекулах аминокислоты аргинина, антибиотика стрептомицина и некоторых синтетических лекарственных веществ.

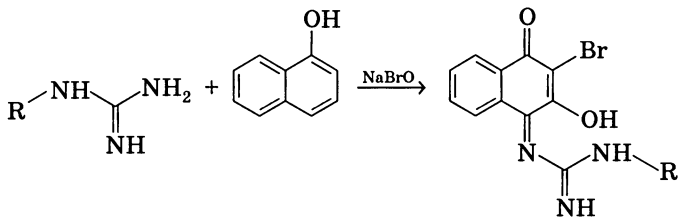
Гуанидин обладает выраженными основными свойствами, в щелочной среде гидролизует с образованием аммиака. Производные гуанидина взаимодействуют с различными хинонами с образованием окрашенных продуктов:



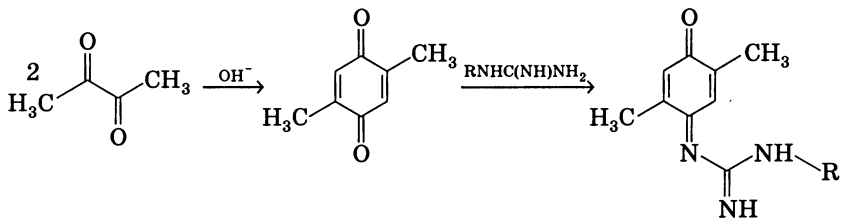
1. Щелочной гидролиз гуанидиновых групп сопровождается выделением аммиака, который можно обнаружить по характерному запаху или посинению влажной красной лакмусовой бумажки:



2. Реакция Сакагучи. При взаимодействии производных гуанидина с α -нафтолом и NaBrO (или NaClO) в щелочной среде появляется красное окрашивание:



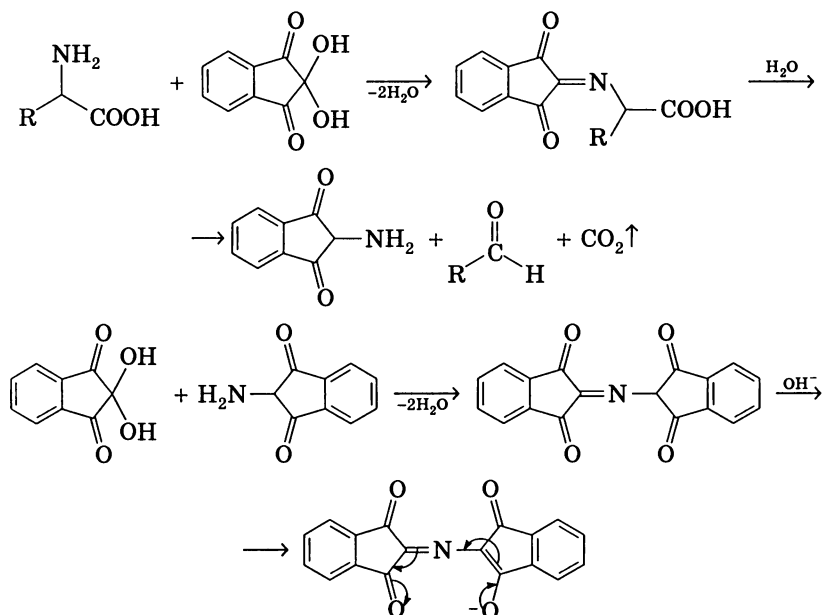
3. Диацетил взаимодействует с производными гуанидина в щелочной среде с появлением оранжево-красного окрашивания:



5.3.7. Аминокислоты

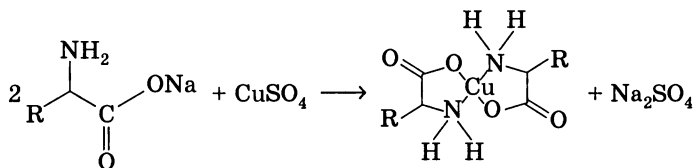
Молекулы аминокислот содержат амино- и карбоксильную группы. Наибольшее распространение имеют α -аминокислоты. Групповыми реакциями для них является взаимодействие с нингидрином и образование внутрикомплексных солей с катионами меди (II).

1. Нингидрин (моногидрат индантриона-1,2,3) взаимодействует с α - и β -аминокислотами с образованием соединения синефиолетового цвета, тогда как пролин, гидроксипролин и аминокислоты бензойного ряда дают с ним желтое окрашивание. В процессе реакции аминокислота реагирует с нингидрином с образованием 2-аминоиндандиона-1,3 — он вступает в реакцию с другой молекулой реагента, образуя соединение, анион которого окрашен в сине-фиолетовый цвет:



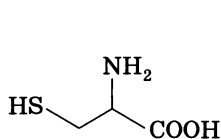
2. Образование внутрикомплексных солей. Аминокислоты образуют внутрикомплексные соединения с катионами тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} и др.). В аналитической практике обычно используют реакцию образования медной соли, окрашенной в темно-синий цвет. При проведении реакции аминокислоту

предварительно переводят в натриевую соль, не допуская добавления избытка щелочи:

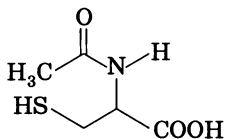


5.3.8. Меркаптаны (тиолы)

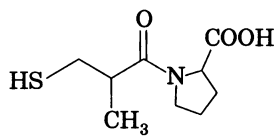
В 5.2 были рассмотрены способы обнаружения серы в органических соединениях при проведении качественного элементного анализа. Для обнаружения меркаптогрупп также можно провести ряд аналитических реакций, основанных на их кислотных и восстановительных свойствах. Такие группы содержатся в молекулах аминокислоты цистеина, лекарственных средств ацетилцистеина, каптоприла и др.:



цистеин

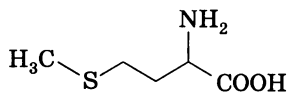


ацетилцистеин



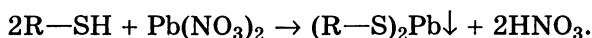
каптоприл

1. **Нитропруссид натрия** в щелочной среде взаимодействует с меркаптанами (аналогично реакции с сульфид-ионом — см. 4.5.3) с образованием соединения красно-фиолетового цвета. Данную реакцию можно использовать и для идентификации тиоэфиров (сульфидов), например аминокислоты метионина, антибиотика линкомицина и др. Предварительно данные соединения обрабатывают при нагревании раствором щелочи или кислоты:

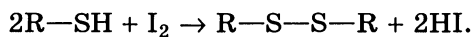


метионин

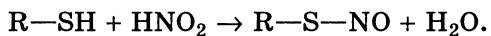
2. **Ацетат свинца (II)** образует с меркаптанами осадок желтого цвета:



3. Иод окисляет меркаптаны до дисульфидов, при этом окраска раствора реагента исчезает:

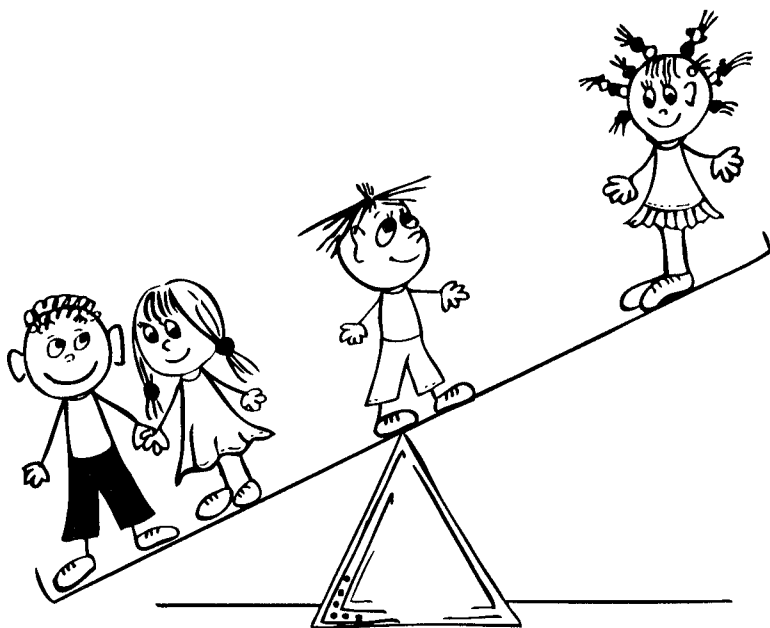


4. Азотистая кислота или алкилнитриты образуют при взаимодействии с меркаптанами нитрозосоединения красного цвета:



Глава 6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



Я дух механики. Я вещества
Во тьме блюду слепые равновесья,
Я полюс сфер — небес и поднебесья,
Я гений числ. Я счетчик. Я глава.
Мне важны формулы, а не слова...

М. Волошин

6.1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия

Важнейшие характеристики той или иной методики анализа: воспроизводимость и правильность, чувствительность, предел обнаружения и селективность — зависят от того, насколько верно выбраны условия проведения аналитической реакции, такие как рН, температура или концентрация реагентов. Разработка любой новой методики обычно начинается с экспериментального определения оптимальных условий проведения анализа. Для того чтобы выбор этих условий был осознанным и рациональным, химик-аналитик должен уметь проводить предварительное теоретическое прогнозирование. В этом случае будет потрачено меньше времени и реактивов по сравнению с тем, если бы определение оптимальных условий проводилось чисто эмпирическим путем. Поэтому перед изучением основных методов химического анализа необходимо научиться проводить необходимые расчеты для процессов, лежащих в основе аналитических реакций.

Многие расчеты в аналитической химии связаны с химическими равновесиями. В данной главе будет дана общая характеристика химического равновесия, а также рассмотрены основные виды констант равновесия и принципы расчета состава равновесных систем.

Любая химическая реакция представляет собой изменение состояния системы во времени. Как известно, состояние системы в термодинамике описывают с помощью термодинамических функций, называемых *функциями состояния*. Функция состояния, в свою очередь, определяется *независимыми переменными*, к которым относят объем, давление и температуру. Все термодинамические функции состояния обладают следующим свойством: изменение функции состояния не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Если система возвращается в исходное состояние, то изменение такой функции равно нулю.

Одной из термодинамических функций состояния системы является ее внутренняя энергия. *Внутренняя энергия (U)* — это сумма кинетических энергий отдельных атомов и молекул, из которых состоит система, и потенциальной энергии их взаимо-

действия. В понятие «внутренняя энергия» не входят кинетическая и потенциальная энергии системы в целом. Не имеет, в частности, значения, где происходит химическая реакция: в движущемся сосуде или покоящемся, в подвале дома или на чердаке.

Согласно первому закону термодинамики (6.1), изменение внутренней энергии системы равно разности между теплотой, полученной системой из внешней среды, и количеством работы, произведенной системой над внешней средой:

$$\Delta U = Q - A. \quad (6.1)$$

Химические реакции могут протекать при постоянном объеме (например, в автоклаве) либо при постоянном давлении (например, в открытой пробирке). Если химическая реакция протекает при постоянном объеме (в изохорных условиях), то система не способна совершать работу над окружающей средой, так как работа равна произведению внешнего давления на изменение объема: $A = P\Delta V$, а $\Delta V = 0$. Тепловой эффект реакции при этом равен изменению внутренней энергии системы, т.е. $Q = \Delta U$.

Большинство химических реакций, однако, происходит не при постоянном объеме, а при постоянном давлении (в изобарных условиях). Тепловой эффект реакции при этом уже не будет равен изменению внутренней энергии системы, так как часть теплоты будет затрачиваться на совершение работы. Для описания тепловых эффектов реакций, протекающих при постоянном давлении, желательно иметь такую термодинамическую функцию, которая при постоянном давлении обладала бы теми же свойствами, которые внутренняя энергия имеет при постоянном объеме. Изменение такой функции могло бы служить мерой теплового эффекта реакции при $P = \text{const}$. Такая функция существует и называется *энтальпией* (H). Энтальпия — это внутренняя энергия расширенной системы:

$$H = U + PV. \quad (6.2)$$

Изменение энтальпии системы может служить мерой теплового эффекта химической реакции, протекающей при постоянном давлении.

Энтальпия (внутренняя энергия) включают в себя две составляющие (рис. 6.1). Одна из них представляет собой энергию, кото-

рая не может быть превращена в немеханическую работу и рассеивается в виде тепла. Эта энергия равна произведению энтропии и температуры. *Энтропия* (S) — это связанная энергия, отнесенная к единице температуры. Вторая составляющая представляет собой свободную энергию, которую можно превратить в немеханическую работу. При изобарно-изотермических условиях данная энергия называется *энергией Гиббса* (G):

$$G = H - TS. \quad (6.3)$$

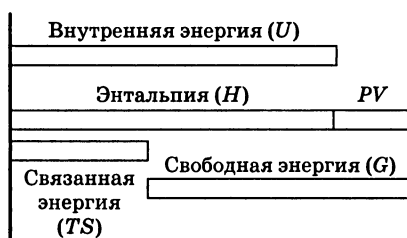


Рис. 6.1. Соотношение между основными термодинамическими функциями

Изменение энергии Гиббса характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса. В том случае, если $\Delta G > 0$, самопроизвольное протекание процесса возможно, если $\Delta G < 0$ — невозможно. С точки зрения термодинамики, равновесием называется состояние системы, при котором ее *энергия Гиббса не изменяется* ($\Delta G = 0$).

Все химические равновесия характеризуются соответствующими константами химического равновесия. Величины констант химического равновесия имеют большое значение для химика-аналитика, так как позволяют оценивать направление и глубину протекания аналитической реакции, а также устойчивость образующихся продуктов. С помощью этих констант можно рассчитать равновесные концентрации веществ.

Выражение для константы химического равновесия можно получить, используя термодинамический или кинетический подходы.

Термодинамический подход. Рассмотрим случай, когда химическая реакция протекает в *идеальном растворе* — гипотетиче-

ской системе, в которой взаимодействия между всеми компонентами одинаковы и не зависят от природы частиц.

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$. Кроме того, изменение свободной энергии системы можно представить как разность между суммой химических потенциалов продуктов и реагентов реакции с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i, \quad (6.4)$$

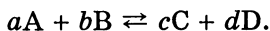
где v_i — стехиометрические коэффициенты (для продуктов реакции $v > 0$, для реагентов $v < 0$); μ_i — химические потенциалы (парциальная молярная свободная энергия вещества в данной фазе) веществ, участвующих в реакции.

Химический потенциал вещества, находящегося в стандартном состоянии (например, в виде идеального 1 М раствора), в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$) называется *стандартным химическим потенциалом* (μ^0). При протекании реакции не в стандартных условиях (что обычно имеет место на практике) величина химического потенциала рассчитывается по формуле

$$\mu_X = \mu_X^0 + RT \ln[X], \quad (6.5)$$

где μ_X^0 — стандартный химический потенциал вещества, которое мы обозначим, например, как X; $[X]$ — концентрация данного вещества.

Допустим, что имеет место следующее химическое равновесие:



Объединим уравнения (6.4) и (6.5):

$$\begin{aligned} & c(\mu_C^0 + RT \ln[C]) + d(\mu_D^0 + RT \ln[D]) - \\ & - a(\mu_A^0 + RT \ln[A]) - b(\mu_B^0 + RT \ln[B]) = 0; \end{aligned}$$

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT(c \ln[C] + d \ln[D] - a \ln[A] - b \ln[B]);$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (6.6)$$

Поскольку величина ΔG^0 , находящаяся в левой части уравнения (6.6), является постоянной величиной, то и произведение,

стоящее в правой части этого уравнения, — также постоянная величина.

Отношение произведения концентраций находящихся в состоянии равновесия продуктов химической реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к соответствующему произведению равновесных активностей реагирующих веществ называется *константой химического равновесия* (K):

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (6.7)$$

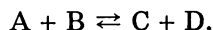
Уравнение (6.7) представляет собой математическую формулировку *закона действия масс для химического равновесия*.

Уравнение (6.6) можно переписать следующим образом:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (6.8)$$

Уравнение (6.8) называется *уравнением изотермы химической реакции*.

Кинетический подход. С точки зрения химической кинетики, равновесие — это такое состояние системы, при котором *скорости прямой и обратной реакции равны*, т.е. $\bar{v} = \bar{v}$. Рассмотрим элементарную бимолекулярную химическую реакцию



В состоянии химического равновесия, согласно закону действия масс, скорость прямой реакции

$$\bar{v} = \bar{k} [A][B],$$

а скорость обратной —

$$\bar{v} = \bar{k} [C][D].$$

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, $\bar{k} [A][B] = \bar{k} [C][D]$. Отсюда следует:

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K. \quad (6.9)$$

Для большинства химических реакций концентрации участвующих в них веществ входят в уравнение закона действия масс для скорости химической реакции в степенях, отличных от их стехиометрических коэффициентов. Например, скорость реак-

ции взаимодействия бромат-иона с бромид-ионами, протекающей в кислой среде:

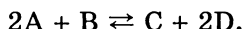


описывается кинетическим уравнением

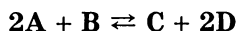
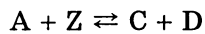
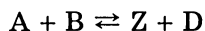
$$v = kC(\text{BrO}_3^-) \cdot C(\text{Br}^-) \cdot C^2(\text{H}^+).$$

В случае же константы химического равновесия — независимо от того, является ли реакция простой или сложной, — равновесные концентрации всегда входят в выражение константы химического равновесия в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Константа химического равновесия не зависит от механизма реакции. Чтобы записать выражение для константы химического равновесия, необходимо знать лишь стехиометрическое уравнение реакции — и не нужно знать кинетические уравнения прямой и обратной реакции.

Рассмотрим такую химическую реакцию:



Предположим, что данная реакция является сложной и состоит из двух стадий, каждую из которых можно рассматривать как простую реакцию:



Истинное химическое равновесие устанавливается только в том случае, если равновесны все элементарные стадии реакции. Запишем выражения для констант равновесия каждой стадии:

$$K_1 = \frac{[\text{Z}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{Z}]}$$

Общая константа равновесия равна произведению констант равновесия элементарных стадий реакции:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{C}][\text{D}]^2}{[\text{A}]^2[\text{B}]}$$

Выражение для константы равновесия и ее размерность зависят от того, какое стехиометрическое уравнение используется для описания данного равновесия. *Сравнивать между собой можно лишь константы, имеющие одинаковую размерность.*

Константа равновесия зависит от температуры: эта зависимость описывается уравнениями (6.10) и (6.11), которые называют *уравнениями изобары химической реакции*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (6.10)$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.11)$$

Значение ΔH относится к реакции, протекающей в прямом направлении. Если реакция, протекающая в прямом направлении, экзотермическая, то при повышении температуры константа равновесия уменьшается. Если же эта реакция протекает с поглощением теплоты, то при повышении температуры константа увеличивается. Чем больше абсолютное значение ΔH , тем сильнее температура влияет на величину константы химического равновесия.

6.2. Активность и коэффициент активности

Уравнение для константы химического равновесия (6.7) может быть использовано лишь в случае идеальных растворов. Несмотря на то что термодинамика не учитывает процессы, происходящие в реальных растворах, например притяжение и отталкивание ионов, термодинамические закономерности, выведенные для идеальных растворов, можно применить и к реальным растворам, если заменить концентрации активностями.

Активность (a) — это такая концентрация вещества в растворе, при использовании которой свойства данного раствора могут быть описаны теми же уравнениями, что и свойства идеального раствора. Активность иногда называют эффективной или действующей концентрацией.

Активность имеет ту же размерность, что и величина, характеризующая состав раствора, вместо которой эта активность ис-

пользуется. Например, активность в смысле «активная молярная концентрация» имеет размерность моль/л, в смысле «активная молярность» — моль/кг.

Активность может быть меньше номинальной концентрации вещества в растворе, а может быть и больше. Например, активность HCl в ее 0,01 М растворе составляет 0,00906 моль/л, в то время как в 10 М — 254 моль/л.

Активность чистого растворителя принимается равной 1. Она остается такой же и в не слишком концентрированных растворах. За 1 принимается также активность нерастворенного твердого вещества или жидкости, не смешивающейся с данным раствором. В бесконечно разбавленном растворе активность растворенного вещества совпадает с его концентрацией.

Отношение активности вещества в данном растворе к его концентрации называется *коэффициентом активности*. Иными словами, коэффициент активности — это своеобразный поправочный коэффициент, показывающий, насколько реальность отличается от идеального случая. Например, коэффициент активности HCl в 0,01 М растворе составляет 0,906, а в 10 М — 25,4.

Термины «активность» и «коэффициент активности» были предложены в 1907 г. Г.Н. Льюисом.



Льюис (Lewis) Гилберт Ньютон

(1875–1946)

Выдающийся американский физикохимик. Окончил Гарвардский университет. Работал в Гарвардском университете, Массачусетском технологическом институте, а с 1912 г. и до конца карьеры — в университете Беркли. Основные научные работы были посвящены химической термодинамике и теории строения вещества. Впервые предложил объяснение природы ковалентной связи. Автор электронной теории кислот и оснований. Внес вклад в развитие фотохимии. Среди учеников Льюиса — 20 лауреатов Нобелевской премии, хотя сам он ее так и не получил.

В зависимости от способа описания количественного состава раствора различают молярный (y), молярный (γ) и рациональный (f) коэффициенты активности. *Молярный коэффициент*

активности представляет собой отношение эффективной молярной концентрации вещества (т.е. концентрации с точки зрения термодинамики) к его действительной (номинальной) молярной концентрации (6.12), *моляльный* — отношение эффективной моляльности к действительной (6.13), а *рациональный* — отношение эффективной молярной доли к действительной молярной доле вещества в растворе (6.14):

$$y = \frac{a}{C}; \quad (6.12)$$

$$\gamma = \frac{a}{C_m}; \quad (6.13)$$

$$f = \frac{a}{\chi}. \quad (6.14)$$

Для разбавленных растворов значения y , γ и f практически не различаются. Однако в случае концентрированных растворов различия между ними становятся заметными.

6.3. Отклонения от идеальности в растворах сильных электролитов

Особенно заметное отклонение от идеальности имеет место в растворах сильных электролитов. Это отражается на их температурах кипения и замерзания, давлении пара над раствором и, что особенно важно для аналитической химии, на величинах различных констант равновесий в таких растворах.

Для характеристики активности электролитов используются *среднеионные коэффициенты активности* (y_{\pm}), характеризующие поведение электролита в целом, и *индивидуальные коэффициенты активности* ионов: они характеризуют активность отдельных ионов, входящих в состав электролита. Среднеионные коэффициенты можно определить экспериментально; индивидуальные коэффициенты получают расчетным путем, используя ряд допущений и предположений. Последнее связано с тем, что невозможно получить раствор, в котором присутствовали бы только катионы или только анионы.

Среднеионный коэффициент активности представляет собой среднее геометрическое индивидуальных коэффициентов активности ионов, входящих в состав данного электролита. Для электролита A_mB_n зависимость среднеионного коэффициента активности от индивидуальных коэффициентов активности ионов, входящих в его состав, описывается уравнением

$$y_{\pm} = [y^m(A)y^n(B)]^{1/(m+n)}. \quad (6.15)$$

Так, для Na_2SO_4 выражение, связывающее среднеионный коэффициент активности и индивидуальные коэффициенты активности ионов Na^+ и SO_4^{2-} , выглядит следующим образом:

$$y_{\pm} = [y^2(Na^+)y(SO_4^{2-})]^{1/3}.$$

Активность вещества, находящегося в растворе электролита, зависит от концентрации всех ионов, присутствующих в нем, и их заряда. Величина, которая учитывает влияние концентрации (C) и заряда (z) всех ионов, находящихся в растворе, на активность растворенного вещества, называется *ионной силой* (I).

Ионная сила рассчитывается по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (6.16)$$

Ионная сила имеет размерность концентрации (хотя обычно ее значения приводятся без указания единицы измерения) и является аддитивной величиной. При ее расчете необходимо учитывать концентрацию и заряд всех ионов, образовавшихся при ионизации всех сильных электролитов, присутствующих в данном растворе. Неэлектролиты не оказывают влияния на величину ионной силы. Влияние слабых электролитов зависит от их константы ионизации: если она невелика, то их вкладом в величину ионной силы можно пренебречь.

Пример 6.1. В 1,00 л водного раствора содержится 10,3 г NaBr, 14,2 г Na_2SO_4 и 1,7 г NH_3 . Чему равна ионная сила такого раствора?

Решение

Первые два вещества, присутствующие в растворе, являются сильными электролитами. Аммиак ведет себя в водном растворе

как слабый электролит, поэтому его влиянием на величину ионной силы можно пренебречь.

Рассчитаем молярные концентрации NaBr и Na_2SO_4 в растворе:

$$C(\text{NaBr}) = \frac{m}{MV} = \frac{10,3}{103 \cdot 1,00} = 0,100 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{14,2}{142 \cdot 1,00} = 0,100 \text{ моль/л}.$$

Следовательно,

$$C(\text{Na}^+) = 0,100 + 0,200 = 0,300 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{Br}^-) = 0,100 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,100 \text{ моль/л}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \cdot [0,300 \cdot (+1)^2 + 0,100 \cdot (-1)^2 + 0,100 \cdot (-2)^2] = \\ &= 0,400 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Влияние ионной силы на активность электролита (в качестве примера выбрана HCl) показано на рис. 6.2 (кривая 1). При увеличении ионной силы коэффициент активности HCl вначале

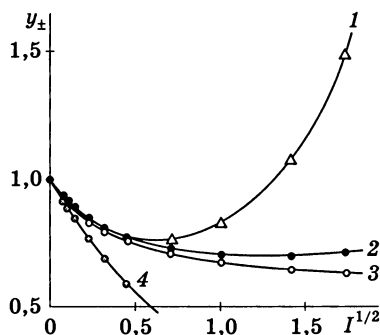


Рис. 6.2. Влияние ионной силы на среднеионный коэффициент активности HCl :

1 — экспериментальные данные; 2 — данные, рассчитанные по уравнению Дэвиса; 3 — данные, полученные на основании расширенного уравнения Дебая — Хьюккеля; 4 — данные, полученные на основании предельного закона Дебая-Хьюккеля

уменьшается, постепенно достигая минимума, после чего начинает увеличиваться. Аналогичная зависимость наблюдается также у HClO_4 , LiCl , AlCl_3 и многих других соединений. Для некоторых электролитов (NH_4NO_3 , AgNO_3) зависимость коэффициента активности от ионной силы оказывается монотонно убывающей.

Универсального уравнения, с помощью которого можно было бы рассчитать коэффициент активности любого электролита при любой величине ионной силы, не существует. Для описания зависимости коэффициента активности от ионной силы в очень разбавленных растворах (до $I < 0,01$) можно использовать *предельный закон Дебая — Хюккеля*: уравнение (6.17) — для среднеионных коэффициентов активности или (6.18) — для индивидуальных коэффициентов. Предельным данный закон называется потому, что согласуется с экспериментальными данными только при предельно малых значениях ионной силы:

$$\lg y_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}; \quad (6.17)$$

$$\lg y = -Az^2 \sqrt{I}, \quad (6.18)$$

где A — коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды; для водного раствора при 298 К этот коэффициент приблизительно равен 0,511.



Дебай (Debye) Петер Йозеф Вильгельм

(1884–1966)

Голландский и американский физик и физикохимик. Родился в г. Маастрихт (Нидерланды). В 1905 г. окончил Высшую техническую школу в г. Аахен и получил диплом инженера-электрика. В 1908 г. защитил диссертацию по физике. Работал в Цюрихском, Гёттингенском, Лейпцигском, Берлинском университетах. С 1940 г. жил в США (профессор химии Корнеллского университета). В 1936 г. удостоен Нобелевской премии по химии «за вклад, который он внес в наши знания о структуре молекул своими исследованиями дипольных моментов, а также дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах».



Хюккель (Hückel) Эрих Арманд Артур Иозеф
(1896–1980)

Немецкий физик и физикохимик. Родился в г. Шарлоттенбург (пригород Берлина). В 1921 г. окончил Гёттингенский университет. В 1920-х гг. был ассистентом П. Дебая. С 1930 г. работал в Высшей технической школе (г. Штутгарт), а с 1937 г. и до конца жизни — профессор теоретической физики Марбургского университета. Несмотря на то что Хюккель был физиком, он получил известность благодаря своему вкладу в химию (теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля, теория молекулярных орбиталей Хюккеля).

Уравнение для расчета коэффициентов активности при малых ионных силах П. Дебай и Э. Хюккель вывели, исходя из следующих предположений. Прежде всего, каждый ион представляет собой точечный заряд (размер иона не учитывается), окруженный в растворе ионной атмосферой. *Ионной атмосферой* называется область пространства сферической формы и определенного размера, в которой содержание ионов, имеющих противоположный знак по отношению к данному иону, больше, чем вне ее. Заряд ионной атмосферы равен по величине и противоположен по знаку заряду создавшего ее центрального иона. Между центральным ионом и окружающей его ионной атмосферой существует электростатическое притяжение, которое стремится стабилизировать данный ион. Такая стабилизация приводит к понижению свободной энергии иона и уменьшению его коэффициента активности.

В предельном уравнении Дебая — Хюккеля природа ионов не учитывается. Считается, что при малых значениях ионной силы коэффициент активности иона не зависит от его природы (*правило Льюиса — Рендала*). Все ионы с одинаковой абсолютной величиной заряда будут иметь и одинаковые коэффициенты активности (табл. 6.1).

При увеличении ионной силы до 0,01 и выше предельный закон начинает давать все бóльшую и бóльшую погрешность (см. рис. 6.2, кривая 4). Это происходит потому, что реальные ионы имеют определенный размер, т.е. их нельзя упаковать так же

плотно, как точечные заряды. При увеличении концентрации ионов происходит уменьшение размеров ионной атмосферы. Поскольку ионная атмосфера стабилизирует ион и понижает его активность, уменьшение ее размера приводит к менее значительному уменьшению коэффициента активности.

Таблица 6.1

Значения коэффициентов активности ионов, рассчитанные согласно предельному уравнению Дебая–Хюккеля

Ионная сила	Коэффициент активности при заряде иона		
	1	2	3
0,0001	0,988	0,954	0,900
0,0005	0,974	0,900	0,789
0,001	0,963	0,862	0,715
0,002	0,949	0,810	0,623
0,003	0,938	0,773	0,560
0,004	0,928	0,743	0,512
0,005	0,920	0,717	0,473
0,006	0,913	0,695	0,440
0,007	0,906	0,675	0,412
0,008	0,900	0,656	0,388
0,009	0,894	0,640	0,366
0,01	0,889	0,625	0,347

Для расчета коэффициентов активности при ионных силах порядка 0,01–0,1 можно использовать *расширенное уравнение Дебая — Хюккеля*, которое для индивидуальных коэффициентов активности имеет следующий вид:

$$\lg \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (6.19)$$

где $B \approx 0,328$ ($T = 298$ К, a выражено в Å); a — эмпирическая константа, характеризующая размеры ионной атмосферы (в идеале — минимальное возможное расстояние между центрами катиона и аниона).

Значения константы a для некоторых ионов приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2
Значения эмпирической константы a
для некоторых ионов

Ионы	$a, \text{Å}$
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}_3\text{O}^+$	9
Mg^{2+}	8
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+$	6
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	5
$\text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-$	4
$\text{K}^+, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{HCOO}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$	3
$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$	2,5

При более высоких значениях ионной силы (до ~ 1) количественную оценку коэффициента активности можно проводить, используя уравнение Дэвиса:

$$\lg \gamma = -Az^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]. \quad (6.20)$$

В данном уравнении a принято равным 3,05, поэтому произведение Va равно 1. Фактор $0,2I$ учитывает образование ионных пар, изменение диэлектрической проницаемости и т.д.

В еще более концентрированных растворах начинают сильно проявляться индивидуальные особенности ионов, поэтому уравнения, описывающего экспериментальные данные для таких растворов, не существует. У одних электролитов, как уже отмечалось выше, коэффициент активности уменьшается, что может быть обусловлено образованием ионных пар, в то время как у других он увеличивается — в частности, за счет уменьшения количества не принимающих участия в гидратации молекул воды и по другим причинам.

Пример 6.2. Рассчитайте среднеионные коэффициенты активности HCl , а также индивидуальные коэффициенты активности H^+ и Cl^- при ионной силе 0,010 и 0,10.

Решение

Для расчета коэффициентов активности при ионной силе 0,010 можно воспользоваться предельным законом Дебая — Хюккеля:

$$\lg y_{\pm} = -0,511 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,010} = -0,0511,$$

следовательно,

$$y_{\pm} = 0,889.$$

При использовании расширенного уравнения получаем:

$$\lg y_{\pm} = -\frac{0,511 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,01}} = -0,0427;$$

$$y_{\pm} = 10^{-0,0427} = 0,906.$$

Коэффициент a выбран для данного соединения равным 6 Å, так как для иона H^+ он равен 9 Å, а для иона Cl^- — 3 Å.

Экспериментально полученное значение среднеионного коэффициента активности HCl при такой ионной силе равно 0,906, что совпадает с величиной, рассчитанной с использованием расширенного уравнения, и достаточно близко к значению, полученному согласно предельному уравнению.

Для ионов H^+ и Cl^- при ионной силе 0,010 индивидуальные коэффициенты будут такими же, как и для HCl в целом.

При $I = 0,10$ значение среднеионного коэффициента активности HCl, рассчитанное согласно предельному закону, равно 0,689. Использование расширенного уравнения дает результат $y_{\pm} = 0,795$. Экспериментально полученное значение среднеионного коэффициента активности HCl при ионной силе 0,10 составляет 0,799. Таким образом, предельное уравнение Дебая — Хюккеля уже не может быть использовано для расчета коэффициента активности при такой ионной силе. Индивидуальный коэффициент активности для H^+ ($a = 9 \text{ Å}$) будет равен 0,825, а для Cl^- ($a = 3 \text{ Å}$) он составит 0,755:

$$\lg y(H^+) = -\frac{0,511 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,10}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,10}} = -0,0836,$$

$$y(H^+) = 10^{-0,0836} = 0,825;$$

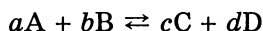
$$\lg y(Cl^-) = -\frac{0,511 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,10}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,10}} = -0,123,$$

$$y(Cl^-) = 10^{-0,123} = 0,755.$$

6.4. Виды констант химического равновесия, используемых в аналитической химии

В аналитической химии используются термодинамические и концентрационные константы химического равновесия. Последние, в свою очередь, могут быть реальными либо условными.

Термодинамические константы химического равновесия (K^0) выражают через активности частиц, принимающих участие в равновесии, которое характеризует соответствующая константа. Так, для рассмотренного ранее равновесия



термодинамическая константа равновесия описывается следующим уравнением:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (6.21)$$

Реальные концентрационные константы химического равновесия (K), которые обычно называют просто концентрационными константами, предполагают использование равновесных концентраций частиц. Для расчета такой константы используется уравнение

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (6.22)$$

Термодинамическая константа является более строгой, чем концентрационная, поскольку зависит от природы веществ, участвующих в равновесии, температуры, растворителя (если реакция протекает в растворе) и давления (если реакция идет в газовой фазе). В справочниках обычно приводятся значения термодинамических констант.

Концентрационные константы зависят не только от перечисленных факторов, но также и от ионной силы. Связь между концентрационной и термодинамической константами описывается уравнением (6.23), которое можно получить, используя уравнения (6.12), (6.21) и (6.22):

$$K = K^0 \frac{y_A^a y_B^b}{y_C^c y_D^d}. \quad (6.23)$$

При очень малых ионных силах, когда влияние электростатических взаимодействий невелико и коэффициенты активности ионов близки к 1, значения K и K^0 практически одинаковы. Чем сильнее коэффициенты активности отличаются от 1, тем больше различаются величины K и K^0 .

Пример 6.3. Термодинамическая константа кислотности уксусной кислоты при 298 К равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте концентрационную константу кислотности уксусной кислоты при ионной силе $5,0 \cdot 10^{-3}$.

Решение

Термодинамическая константа кислотности уксусной кислоты описывается уравнением (6.24), а концентрационная — уравнением (6.25):

$$K_a^0 = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})}; \quad (6.24)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (6.25)$$

Согласно (6.23), эти константы связаны между собой следующим уравнением:

$$K_a = K_a^0 \frac{y(\text{CH}_3\text{COOH})}{y(\text{H}_3\text{O}^+) y(\text{CH}_3\text{COO}^-)}. \quad (6.26)$$

Электростатические взаимодействия оказывают на неионизированные молекулы значительно меньшее влияние, чем на ионы, поэтому коэффициент активности для молекул уксусной кислоты можно считать равным 1.

Поскольку величина ионной силы, приведенная в условии задачи, невелика, для определения коэффициентов активности можно использовать уравнение (6.18). Итоговая формула для расчета концентрационной константы кислотности уксусной кислоты имеет следующий вид:

$$K_a = K_a^0 \cdot 10^{A(z_1^2 + z_2^2)\sqrt{I}}, \quad (6.27)$$

т.е.

$$K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{0,511 \cdot (1+1) \cdot \sqrt{0,0050}} = 2,1 \cdot 10^{-5}.$$

При повышении ионной силы от 0 до $5,0 \cdot 10^{-3}$ константа кислотности уксусной кислоты увеличилась. Однако изменение константы оказалось не слишком большим (по крайней мере, не в несколько раз — и тем более, не на несколько порядков).

Условные концентрационные константы химического равновесия отличаются от реальных тем, что в описывающие их выражения входят общие концентрации веществ, участвующих в равновесии:

$$K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (6.28)$$

Равновесной концентрацией называют концентрацию определенной формы вещества, участвующего в равновесии. *Общая концентрация* представляет собой сумму равновесных концентраций всех форм существования данного вещества. Например, уксусная кислота может находиться в растворе в виде неионизированных молекул или ацетат-ионов. Общая концентрация уксусной кислоты равна сумме равновесных концентраций указанных частиц. При изменении pH равновесные концентрации молекул и анионов будут изменяться, однако общая концентрация уксусной кислоты останется неизменной.

Отношение равновесной концентрации определенной формы вещества к общей концентрации этого вещества называется *молярной долей данной формы вещества* или α -коэффициентом:

$$\alpha_X = \frac{[X]}{C_X}. \quad (6.29)$$

Условная концентрационная константа связана с термодинамической и реальной концентрационной константами следующим образом:

$$K' = K^0 \frac{y_A^a y_B^b}{y_C^c y_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}. \quad (6.30)$$

Выражение (6.30) говорит о том, что условная концентрационная константа равновесия является еще менее строгой величиной, чем реальная, так как зависит от влияния не только электростатических взаимодействий, но и побочных химических взаимодействий (в частности, от того, какая часть вещества, принимающего

участие в рассматриваемом равновесии, оказывается задействованной еще и в побочных реакциях). Условная константа может быть использована при тех условиях (например, некое определенное значение рН), для которых она рассчитана. Значения условной и термодинамической констант могут различаться на десятки порядков.

Кроме трех перечисленных выше видов констант химического равновесия существуют также смешанные константы равновесия, в которых, например, содержание одного иона выражено через активность, а остальных — через концентрации, либо для одного вещества, принимающего участие в равновесии, используется общая концентрация, а для остальных — равновесные.

В аналитической химии используются несколько типов химического равновесия, отличающихся друг от друга тем, обмен какими частицами происходит в процессе реакции. На рис. 6.3 показаны основные типы химического равновесия, используемые в аналитической химии. Для удобства многим константам равновесия разных типов присвоены определенные обозначения, например: K_a — константа кислотности, K_{SH} — константа автопротолиза растворителя, K_S — произведение растворимости и т.д.

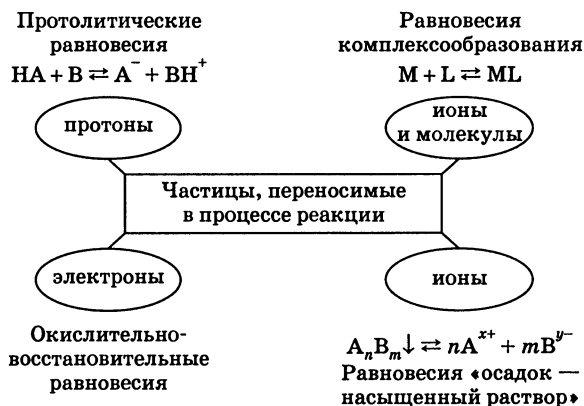


Рис. 6.3. Основные типы химического равновесия, используемые в аналитической химии

Некоторые из равновесий, используемых в аналитической химии (в частности, протолитические равновесия с участием многоосновных кислот и многокислотных оснований, процессы

комплексообразования и др.), протекают ступенчато. Например, процесс образования комплексного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ включает две ступени:

- 1) $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)^+$;
- 2) $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Константы равновесия, характеризующие каждую ступень, называются *ступенчатыми*. Ступенчатая константа равновесия для первой ступени образования катиона диамминсеребра описывается уравнением (6.31), а второй — уравнением (6.32):

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}, \quad (6.31)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}. \quad (6.32)$$

Произведение ступенчатых констант называется *общей константой равновесия* (β_n , где n — число ступеней). Для данного случая общая константа равновесия описывается таким выражением:

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}. \quad (6.33)$$

Общая константа не описывает реально существующего равновесия, но более удобна для расчетов.

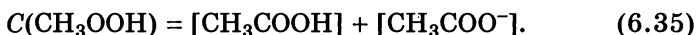
Константы равновесий, используемые в аналитической химии, могут представлять собой очень малые (это относится, в частности, к величинам произведений растворимости малорастворимых электролитов) или очень большие величины (например, константы образования прочных комплексов). Часто вместо значений констант равновесия оказывается более удобным использовать десятичные логарифмы (если константа очень большая) или отрицательные десятичные логарифмы (если она, напротив, значительно меньше единицы). Отрицательный десятичный логарифм константы равновесия называется *показателем данной константы* и обозначается как $\text{p}K$:

$$\text{p}K = -\lg K. \quad (6.34)$$

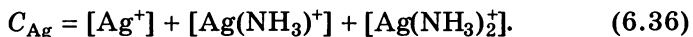
6.5. Общие принципы расчета состава равновесных систем

Для химика-аналитика важно уметь определить состав равновесной смеси при определенных условиях. Решение подобной задачи предполагает использование концентрационных констант равновесия, а также уравнений материального баланса и электронейтральности.

Уравнение материального баланса основано на законе сохранения массы и отражает тот факт, что число атомов определенного элемента (или групп атомов определенного вида) в изолированной системе остается неизменным. Например, для уксусной кислоты уравнение материального баланса по группе атомов $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}$ имеет следующий вид:

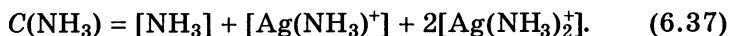


Если в состав какой либо частицы входят несколько атомов (или групп атомов) того типа, для которого составляется уравнение материального баланса, то перед равновесной концентрацией данных частиц ставится коэффициент, показывающий их число. Например, для раствора, содержащего частицы Ag^+ , NH_3 , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, уравнение материального баланса для атомов серебра имеет такой вид:



Поскольку в состав всех частиц, содержащих серебро, входит по одному атому Ag , коэффициенты перед всеми слагаемыми в уравнении (6.36) равны 1.

Если для этого же раствора составить уравнение материального баланса для NH_3 (6.37), то перед равновесной концентрацией частиц $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ должен стоять коэффициент 2, поскольку в состав данной частицы входят две молекулы NH_3 :



Уравнение электронейтральности основано на том, что в одном и том же объеме суммарное число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных. Например, в водном

растворе уксусной кислоты присутствуют положительно заряженные частицы H_3O^+ и отрицательно заряженные частицы CH_3COO^- и OH^- . Уравнение электронейтральности для данного раствора имеет следующий вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

или

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-] - [\text{OH}^-] = 0. \quad (6.38)$$

Уравнение электронейтральности для водного раствора хлорида кальция выглядит так:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Уравнения материального баланса и электронейтральности соблюдаются для равновесных концентраций частиц, но не для активностей. Из этого следует, что для расчетов необходимо использовать концентрационные константы равновесия, а не термодинамические. Однако, как было показано в примере 6.3, при малых ионных силах значения концентрационных и термодинамических констант отличаются друг от друга незначительно, поэтому для характеристики равновесий в разбавленных растворах вместо концентрационных констант вполне допустимо использовать термодинамические константы, значения которых приведены в справочниках.

Равновесия можно описывать графически. Графики, представляющие собой зависимость молярных долей компонентов системы

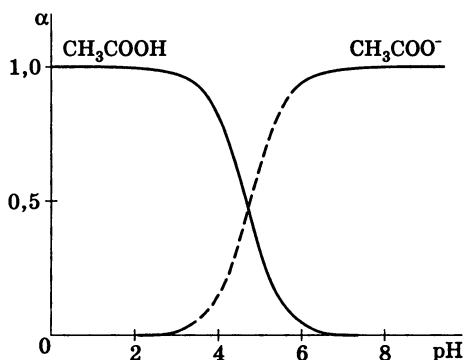


Рис. 6.4. Распределительная диаграмма для уксусной кислоты

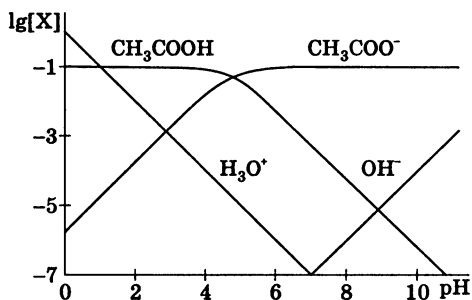


Рис. 6.5. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,1 М CH_3COOH

от параметра, влияющего на ее состояние, называются *распределительными диаграммами* (рис. 6.4). Графики, показывающие зависимость логарифмов равновесных концентраций компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие, называются *концентрационно-логарифмическими диаграммами* (рис 6.5).

Глава 7

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ



Слова «кислота» и «основание» — это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают, на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

Р. фон Хандлер

7.1. Важнейшие теории кислот и оснований

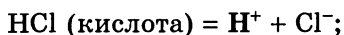
Как и большинство давно установившихся научных терминов, понятия «кислота» и «основания» возникли в процессе наблюдений за физическими и химическими свойствами веществ. Так, кислотами называли соединения, обладающие в разбавленных растворах кислым вкусом¹.

Первая научная теория кислотности была предложена в 1780-х гг. французским ученым А. Лавуазье. Согласно данной теории, все кислоты должны обязательно содержать атом кислорода, что и было отражено в латинском названии этого элемента (*oxygenium* — «рождающий кислоты»). Однако вскоре было установлено, что в составе некоторых соединений, обладающих кислотными свойствами (например, HCl), кислорода нет.

В 1816 г. английский химик Г. Дэви высказал предположение о том, что в состав кислот должен обязательно входить атом водорода. В 1833 г. немецкий химик Ю. Либих уточнил это определение: кислотные свойства соединению придает не любой атом водорода, а только тот, который способен замещаться атомом металла. Согласно Ю. Либиху, кислота — это вещество, в состав которого входят атомы водорода, способные замещаться атомами металла.

В 1880-х гг. С. Аррениус и В. Оствальд предложили *ионную теорию кислот и оснований*.

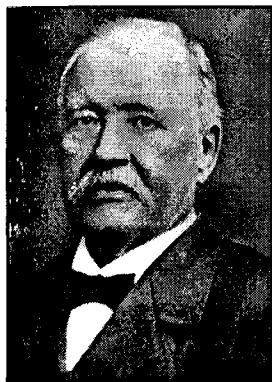
Согласно С. Аррениусу, к кислотам были отнесены электролиты, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы только одного вида — катионы водорода, а к основаниям — электролиты, при диссоциации которых в водном растворе в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы, например:



Кислота и основание могут взаимодействовать друг с другом с образованием соли и воды. Такая реакция называется реакцией нейтрализации. Если хотя бы один из компонентов, вступающих в реакцию нейтрализации, не относится к сильным электролитам, то данная реакция является обратимой. Реакция, обратная

¹ Например, слово «кислота» по-латыни *acidum* (сравните с лат. *acetum* — уксус), «кислый» по-гречески «*oxys*» (сравните с русским «уксус»).

реакции нейтрализации, была названа реакцией гидролиза. С помощью концепции «гидролиза» можно было, например, объяснить, почему раствор NH_4Cl имеет слабокислую среду, а раствор Na_2CO_3 — щелочную.



Аррениус (Arrhenius) Сванте Август
(1859–1927)

Один из основоположников физической химии. Окончил Уппсальский университет. С 1881 г. сотрудник Шведской королевской академии наук. В 1886–1891 гг. работал в Риге с В. Оствальдом, в Вюрцбурге с Ф. Кольраушем, в Грацком университете с Л. Больцманом и в Амстердамском университете с Я. Вант-Гоффом. С 1891 г. начинает читать лекции по физике в Стокгольмском университете, в 1895 г. становится профессором, а с 1897 по 1905 г. занимает пост ректора университета. После выхода в отставку был назначен директо-

ром физико-химического Нобелевского института в Стокгольме и оставался на этом посту до конца жизни.

Научные интересы С. Аррениуса не ограничивались физической химией. Он изучал природу шаровых молний, влияние солнечной радиации на атмосферу, искал объяснение таким климатическим изменениям, как ледниковые периоды, пытался применить физико-химические теории к изучению вулканической активности. Он также предположил, что в космическом пространстве благодаря давлению света могут переноситься споры и другие живые семена (теория панспермии). С 1902 г. проводил исследования в области иммунохимии.

В 1903 г. С. Аррениусу была присуждена Нобелевская премия по химии «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии».

Применение теории кислот и оснований Аррениуса было ограничено только водными растворами и, кроме того, далеко не все соединения, обладавшие кислотными или основными свойствами, попадали под определения «кислота» или «основание». Например, чтобы объяснить основные свойства аммиака, пришлось придумать «слабый электролит» — NH_4OH , в виде которого аммиак якобы находится в водном растворе.

В 1923 г. почти одновременно появились еще две теории кислот и оснований. Автором первой был Й.Н. Брэнстед, а второй — Г.Н. Льюис, о котором уже было рассказано в предыдущей главе.



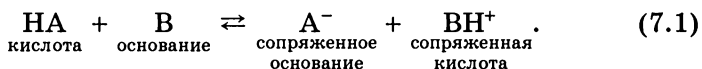
Брэнстед (Brønsted) Йоханнес Николаус
(1879–1947)

Датский физикохимик. Родился в Варде — маленьком городке на западе Дании. В 23 года окончил Копенгагенский университет, а спустя три года вернулся туда работать. К 1908 г. Брэнстед — профессор университета. С 1930 по 1947 г. возглавлял Физико-химический институт Высшей технической школы в Копенгагене. Его основные научные работы были посвящены химической кинетике, катализу и термодинамике растворов.

Согласно теории Брэнстеда, названной *протолитической* теорией кислот и оснований, *кислотой* называется соединение, способное отдавать протон, а *основанием* — соединение, способное принимать протон. Если вещество способно проявлять как кислотные, так и основные свойства, причем способности этого соединения выступать в качестве донора и акцептора протона соизмеримы, то его называют *амфолитом*.

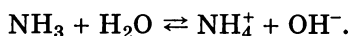
Кислоты, основания и амфолиты могут быть электронейтральными или иметь заряд. Например, к кислотам относятся такие частицы, как HCl , CH_3COOH , NH_4^+ , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; к основаниям — NaOH , NH_3 , CO_3^{2-} ; к амфолитам — H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCO_3^- и др.

Кислотно-основное взаимодействие заключается в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. Равновесие типа (7.1) называется *протолитическим*:



Кислоты и основания, согласно теории Брэнстеда, существуют как сопряженные пары. В процессе взаимодействия кислота и основание не исчезают, образуя соль, а превращаются в новое основание и новую кислоту. Частица, содержащая на один протон больше, чем исходное основание, называется *кислотой, сопряженной с данным основанием*, а частица, содержащая на один протон меньше, чем

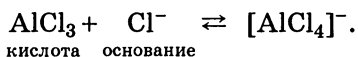
исходная кислота, называется *основанием, сопряженным с данной кислотой*. Например, при взаимодействии NH_3 (основание) с H_2O (кислота) образуется новая кислота (NH_4^+), сопряженная с исходным основанием, и новое основание (OH^-), сопряженное с исходной кислотой:



Понятие «соль» в протолитической теории не используется — и тем более в ней отсутствует понятие «гидролиз солей». Так, например, тот факт, что раствор NH_4Cl имеет слабокислую среду, объясняется не гидролизом данной соли по катиону с образованием слабого электролита, при диссоциации которого в раствор поступают гидроксид-ионы, а тем, что частица NH_4^+ является кислотой — пусть и значительно более слабой, чем HCl , но все-таки гораздо более сильной, чем гидратированный ион Na^+ .

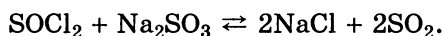
Протон, согласно протолитической теории, не существует в растворе в свободном виде, а связывается с молекулами растворителя, образуя, например, в водных растворах частицы H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+ и т.п.

Согласно теории Г. Льюиса, названной *электронной* теорией кислот и оснований, к основаниям были отнесены соединения, способные выступать в качестве донора электронной пары, а к кислотам — соединения, способные эту пару присоединять. Реакция нейтрализации представляет собой взаимодействие кислоты и основания с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму, например:



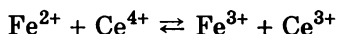
Основания Брёнстеда и основания Льюиса представляют собой одни и те же соединения, а вот понятия «кислота» в рамках протолитической и электронной теорий различаются.

Обобщенное представление о кислотах и основаниях дает теория М.И. Усановича. Согласно данной теории, кислоты — это вещества, которые выделяют катионы и взаимодействуют с анионами или электронами, а основания — вещества, которые отдают анионы или электроны. В качестве примера можно привести кислотно-основную реакцию тионилхлорида с сульфитом натрия, протекающую в жидком диоксиде серы:



Здесь тионилхлорид выделяет катион SO^{2+} и является кислотой, а сульфит натрия образует анион SO_3^{2-} и является основанием.

Окислительно-восстановительные процессы теории Усановича также относят к кислотно-основным реакциям. Например, в реакции



катион Ce^{4+} принимает электрон и выступает в роли кислоты, а катион Fe^{2+} отдает электрон и является основанием.



Усанович Михаил Ильич

(1894–1981)

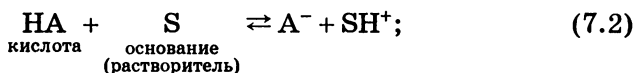
Советский физикохимик, академик АН Казахской ССР. Окончил Киевский университет. Работал в Киевском политехническом институте, Томском университете, Институте химии Среднеазиатского университета, с 1944 г. и до конца жизни — заведующий кафедрой физической химии Казахского университета в Алма-Ате.

Теории Брэнстеда и Льюиса являются наиболее широко используемыми теориями кислот и оснований в современной химии. В аналитической химии преимущественное применение находит теория Брэнстеда. Это связано с тем, что теория Льюиса имеет слишком общий характер (очень много различных соединений можно отнести к кислотам или основаниям), а самое главное — с тем, что ее трудно применять при количественных расчетах.

7.2. Количественное описание силы кислот и оснований

Для количественной характеристики силы кислот, находящихся в растворе, используют константу, характеризующую способность кислоты отдавать протон молекуле растворителя, выступающей в качестве основания. Такая константа называется *константой кислотности* (K_a). Константа, обратная K_a , назы-

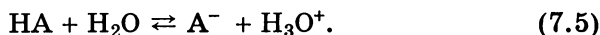
иется константой протонирования K_h ($K_h = 1/K_a$). Константа кислотности характеризует равновесие (7.2) и описывается выражениями (7.3) и (7.4). Активность растворителя не входит в выражение для этой константы, так как считается равной 1:



$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}^+}}{a_{\text{HA}}}; \quad (7.3)$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (7.4)$$

В случае водных растворов равновесие (7.2) имеет следующий вид:



Термодинамическая константа кислотности для водных растворов описывается уравнением (7.6), а концентрационная — уравнением (7.7):

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}; \quad (7.6)$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (7.7)$$

Отрицательный десятичный логарифм константы кислотности называется *показателем константы кислотности* ($\text{p}K_a$):

$$\text{p}K_a = -\lg K_a. \quad (7.8)$$

Чем больше K_a и, соответственно, меньше $\text{p}K_a$, тем сильнее кислота (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Величины K_a и $\text{p}K_a$ некоторых кислот (водные растворы, 25 °С)

Кислота		K_a^0	$\text{p}K_a^0$	Сопряженное основание
Пикриновая	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	0,42	0,38	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	0,20	0,70	CCl_3COO^-

Продолжение табл. 7.1

Кислота	K_a^0	pK_a^0	Сопряженное основание	
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25	$HC_2O_4^-$
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30	$CHCl_2COO^-$
Сернистая	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85	HSO_3^-
Гидросульфат-ион	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94	SO_4^{2-}
Фосфорная	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15	$H_2PO_4^-$
Катион Fe^{3+}	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22	$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$
Монохлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86	CH_2ClCOO^-
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97	$C_6H_4(OH)COO^-$
Лимонная	$C_6H_8O_7$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13	$C_6H_7O_7^-$
Фтороводородная	HF	$6,1 \cdot 10^{-4}$	3,21	F^-
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29	NO_2^-
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	$HCOO^-$
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83	$CH_3CH(OH)COO^-$
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20	$C_6H_5COO^-$
Гидрооксалат-анион	$HC_2O_4^-$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27	$C_2O_4^{2-}$
Катион анилина	$C_6H_5NH_3^+$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,58	$C_6H_5NH_2$
Дигидроцитрат-анион	$C_6H_7O_7^-$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66	$C_6H_6O_7^{2-}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76	CH_3COO^-
Катион Al^{3+}	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85	$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$
Угльная	$CO_2 + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35	HCO_3^-
Гидроцитрат-анион	$C_6H_6O_7^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40	$C_6H_5O_7^{3-}$
Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99	HS^-
Гидросульфит-ион	HSO_3^-	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20	SO_3^{2-}
Дигидрофосфат-анион	$H_2PO_4^-$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	7,21	HPO_4^{2-}
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53	ClO^-
Борная	H_3BO_3	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24	$[B(OH)_4]^-$
Катион аммония	NH_4^+	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24	NH_3
Циановодородная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30	CN^-

Окончание табл. 7.1

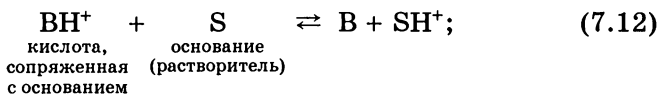
Кислота		K_a^0	pK_a^0	Сопряженное основание
Фенол	C_6H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89	$C_6H_5O^-$
Гидрокарбонат-анион	HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32	CO_3^{2-}
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70	HO_2^-
Гидрофосфат-анион	HPO_4^{2-}	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30	PO_4^{3-}
Гидросульфид-анион	HS^-	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60	S^{2-}
Катион гуанидиния	$[(NH_2)_3C]^+$	$3,55 \cdot 10^{-14}$	13,45	$(NH_2)_2CNH$

Силу оснований можно описывать двояко: либо с помощью константы основности (K_b), характеризующей равновесие (7.9), либо с помощью константы кислотности сопряженной кислоты (K_{BH^+}), характеризующей равновесие (7.12):



$$K_b^0 = \frac{a_{BH^+} a_{S^-}}{a_B}; \quad (7.10)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][S^-]}{[B]}; \quad (7.11)$$



$$K_{BH^+}^0 = \frac{a_B a_{SH^+}}{a_{BH^+}}; \quad (7.13)$$

$$K_{BH^+} = \frac{[B][SH^+]}{[BH^+]}. \quad (7.14)$$

Для водных растворов выражения (7.10) и (7.11) выглядят, соответственно, как (7.15) и (7.16), а выражения (7.13) и (7.14) — как (7.17) и (7.18):

$$K_b^0 = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B}; \quad (7.15)$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}; \quad (7.16)$$

$$K_{\text{BH}^+}^0 = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}; \quad (7.17)$$

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}. \quad (7.18)$$

Константа основности в современной химической литературе применяется редко. Это связано с тем, что при использовании данной константы приходится работать с активностью (или концентрацией) гидроксид-ионов, в то время как среду раствора принято описывать с помощью концентрации ионов водорода. Кроме того, при использовании константы кислотности сопряженной кислоты все протолиты можно объединить в одну таблицу (см. табл. 7.1). Константа основности не несет никакой новой информации, так как ее легко рассчитать, зная величину константы кислотности сопряженной кислоты.

Отрицательный десятичный логарифм константы кислотности сопряженной кислоты называется *показателем константы кислотности сопряженной кислоты* ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$):

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = -\lg K_{\text{BH}^+}. \quad (7.19)$$

Чем больше K_{BH^+} и, соответственно, меньше $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, тем сильнее сопряженная с описываемым основанием кислота и тем слабее само основание.

Обозначения K_{BH^+} и K_a равнозначны. Константа кислотности сопряженной кислоты в дальнейшем будет использоваться в тех случаях, когда речь пойдет о характеристике силы основания через сопряженную с ним кислоту. Это особенно удобно для органических веществ, содержащих несколько кислотных и основных центров. Например, у аминокислотной кислоты $\text{p}K_a = 2,34$, а $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 9,60$. По обозначениям констант становится понятно, что первая из них характеризует кислотный центр (карбоксильную группу), а вторая — основной (аминогруппу).

7.3. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества

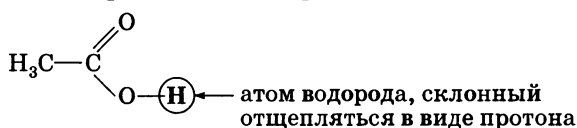
Кислотно-основное поведение вещества в растворе определяется, главным образом, совокупностью таких свойств растворителя, как кислотно-основное отношение растворителя к данному веществу, константа автопротолиза растворителя и его диэлектрическая проницаемость.

7.3.1 Кислотно-основные свойства растворителя.

Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам

Сила кислоты зависит от природы взаимодействующего с ней основания, а сила основания — от природы взаимодействующей с ним кислоты. Например, аммиак и амины в воде являются более слабыми основаниями, чем в уксусной кислоте. Уксусная кислота является более сильным донором протона, чем вода, поэтому реакции взаимодействия аммиака и аминов с уксусной кислотой идут более полно, чем с водой.

В зависимости от наличия или отсутствия склонных к ионизации атомов водорода (атомов водорода, связанных с атомами сильно электроотрицательных элементов и способных отщепляться от молекулы в виде протона) растворители можно условно разделить на протонные и апротонные:



В составе молекул протонных растворителей имеется склонный к ионизации атом водорода. К числу таких растворителей относят, в частности воду, спирты, карбоновые кислоты и др. У апротонных растворителей подобных атомов водорода нет. В зависимости от диэлектрической проницаемости апротонные растворители можно разделить на две группы: *неполярные апротонные растворители* (диэлектрическая проницаемость $\epsilon < 15$),

например гексан, бензол, тетрахлорметан, и *полярные апротонные растворители* ($\epsilon > 15$), например ацетон, диметилформамид, ацетонитрил.

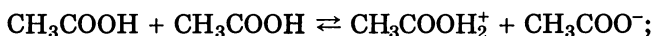
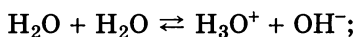
В зависимости от кислотно-основных свойств можно выделить 4 группы растворителей: кислотные (протогенные), основные (протофильные), амфотерные и инертные. К группе *кислотных растворителей* относят вещества, у которых преобладают кислотные свойства (например, уксусную кислоту). Кислотные растворители повышают — по сравнению с водой — силу растворенных в них оснований и понижают силу кислот. У *основных растворителей* сильнее выражены основные свойства. Таким растворителем является, например, аммиак. Основные растворители повышают силу растворенных в них кислот и понижают силу оснований. У *амфотерных растворителей* кислотные и основные свойства выражены приблизительно одинаково. К таким растворителям относятся, например, спирты и вода. *Инертные растворители* практически не способны принимать участие в кислотно-основном взаимодействии. В их число входят тетрахлорметан, бензол и др.

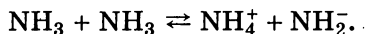
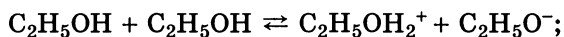
Протонные растворители могут относиться как к кислотным (уксусная кислота), так и к основным (аммиак) или амфотерным растворителям (вода). Некоторые из представителей полярных апротонных растворителей, например диметилформамид, обладают основными свойствами, другие — кетоны, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др., а также неполярные апротонные растворители, вообще не склонны к реакциям кислотно-основного взаимодействия.

7.3.2. Автопротолиз растворителя.

Константа автопротолиза

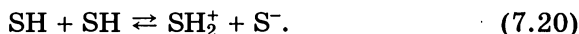
Автопротолизом называют процесс кислотно-основного взаимодействия между двумя молекулами вещества, при котором одна молекула ведет себя как кислота, а вторая — как основание, например:





Автопротолизу в той или иной степени подвержено большинство растворителей. Однако у одних веществ он идет более интенсивно, а у других — менее.

Рассмотрим реакцию кислотно-основного взаимодействия между двумя молекулами растворителя:



Частица SH_2^+ , которая образуется в результате присоединения протона к молекуле растворителя (сольватированный протон), называется *ионом лония*, а частица S^- , возникшая в результате отдачи протона, — *ионом лиата*.

Равновесие (7.20) можно охарактеризовать с помощью константы равновесия, выражение для которой имеет следующий вид:

$$K = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{SH}}^2}. \quad (7.21)$$

Для чистого растворителя $a_{\text{SH}} = 1$, поэтому выражение (7.21) можно заменить выражением (7.22). Полученная константа называется *константой автопротолиза* (K_{SH}):

$$K_{\text{SH}}^0 = a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-}. \quad (7.22)$$

Концентрационная константа автопротолиза описывается таким выражением:

$$K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]. \quad (7.23)$$

Отрицательный десятичный логарифм константы автопротолиза называется *показателем константы автопротолиза* ($\text{p}K_{\text{SH}}$). Значения $\text{p}K_{\text{SH}}$ некоторых растворителей приведены в табл. 7.2.

В случае воды выражения для константы автопротолиза (обычно она обозначается как K_{W}) выглядят следующим образом:

$$K_{\text{W}}^0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}; \quad (7.24)$$

$$K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (7.25)$$

Таблица 7.2

**Значения pK_{SH} и диэлектрической проницаемости
некоторых растворителей (25 °C)**

Растворитель	pK_{SH}	ϵ
Серная кислота	3,62	100,5
Муравьиная кислота	6,1	56,1
Вода	14,0	78,3
Уксусная кислота	14,4	6,2
Уксусный ангидрид	14,5	20,8
Этилендиамин	15,3	12,5
Метанол	16,7	32,6
Формаид	17,0	109,5
Этанол	19,1	24,3
Пиридин	24,2	12,3
Диметилформаид	25,3	36,7
Ацетон	25,9	21,0
Ацетонитрил	32,2	38,0
Аммиак	33 (-50 °C)	25,4 (-77 °C)

При 25 °C $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $pK_W = 14,0$. При увеличении температуры константа автопротолиза воды увеличивается, а ее показатель, соответственно, уменьшается (так, при 60 °C $pK_W = 13,0$).

Показатель константы автопротолиза является мерой протяженности шкалы кислотности. Например, в воде она составляет 14 ед., в муравьиной кислоте — 6,1 ед., а в этаноле — 19,1 ед. Для инертных растворителей эту шкалу можно считать бесконечно большой. Величина, равная половине pK_{SH} , соответствует нейтральной среде для данного растворителя (например, для воды — 7, для муравьиной кислоты — 3,05, для этанола — 9,55).

Константа автопротолиза растворителя связывает между собой константы кислотности и основности частиц, образующих сопряженную кислотно-основную пару. В частности, для водных растворов:

$$K_b \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = [OH^-][H_3O^+]; \quad (7.26)$$

$$pK_b + pK_{BH^+} = pK_W. \quad (7.27)$$

Например, для аммиака $pK_b = 4,76$, следовательно, для иона аммония $pK_{\text{вн}^+} = 9,24$.

Из выражения (7.27) следует: чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота. Таким образом, сильным основаниям соответствуют слабые сопряженные кислоты, и наоборот — сильным кислотам соответствуют слабые сопряженные основания (см. табл. 7.1).

7.3.3. Диэлектрическая проницаемость

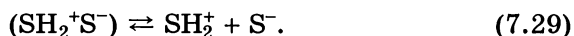
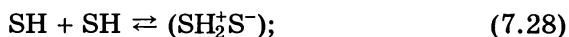
Диэлектрической проницаемостью среды (ϵ) называют безразмерную величину, которая показывает, во сколько раз взаимодействие между двумя точечными электрическими зарядами в данной среде слабее, чем в вакууме. Чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем легче происходит диссоциация растворенного в нем электролита. В растворителе с малой диэлектрической проницаемостью даже истинные электролиты (вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку) будут находиться в основном в неионизированном состоянии (в виде ионных ассоциатов и т.п.).

Значения диэлектрической проницаемости некоторых растворителей приведены в табл. 7.2. Как уже отмечалось, растворители, у которых $\epsilon > 15$, называются полярными, а те, у которых $\epsilon < 15$, — неполярными.

Диэлектрическая проницаемость растворителя оказывает влияние на константу кислотности (или основности) растворенного вещества. При уменьшении ϵ величины указанных констант уменьшаются — причем у заряженных частиц они изменяются менее сильно, чем у незаряженных. Например, pK_a бензойной кислоты в воде равен 4,2, а в метаноле — 9,5, т.е. $\Delta pK_a = 5,3$. У заряженной кислоты $C_6H_5NH_3^+$ pK_a в тех же средах соответственно равен 4,6 и 6,1, т.е. $\Delta pK_a = 1,5$. Подобное влияние диэлектрической проницаемости можно объяснить следующим образом. У незаряженной кислоты процесс взаимодействия с основанием включает стадию разделения зарядов с образованием ионной пары. При уменьшении диэлектрической проницаемости среды сила взаимодействия между ионами увеличивается, а значит, диссоциация ионных пар уменьшается. Это приводит к уменьшению константы кислотности. В случае заряженной кислоты

стадия разделения зарядов отсутствует, поэтому влияние диэлектрической проницаемости на константу кислотности не столь выражено.

Диэлектрическая проницаемость влияет на величину константы автопротолиза. Процесс автопротолиза включает в себя стадии ионизации с образованием ионной пары (7.28) и диссоциации (7.29). Константа автопротолиза является произведением констант указанных процессов:



Если растворитель имеет малую диэлектрическую проницаемость, то константа диссоциации ионной пары будет также мала, а следовательно, и значение константы автопротолиза окажется небольшим. Сравним два растворителя — муравьиную и уксусную кислоту. Муравьиная кислота является высокополярным растворителем и характеризуется большой величиной константы автопротолиза. Уксусная кислота имеет малое значение диэлектрической проницаемости и, как следствие, константу автопротолиза на 8 порядков меньшую, чем у муравьиной кислоты.

7.4. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания

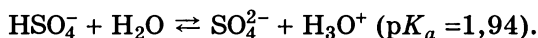
Самой сильной кислотой, которая может существовать в среде растворителя, является ион лиония (в случае воды это H_3O^+), а самым сильным основанием — ион лиата (для воды OH^-). Кислоты, более сильные, чем ион лиония, или основания, более сильные, чем ион лиата, уравниваются по силе. Такое явление называется *нивелирующим действием растворителя*.

Для частицы H_3O^+ $pK_a = 0$, следовательно, сильными считаются кислоты, у которых $pK_a < 0$. К ним относятся, например, HClO_4 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4 (по первой ступени), HNO_3 . Экспериментально определить различия в силе кислотности у сильных

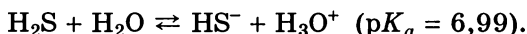
кислот практически невозможно. В водном растворе все они будут одинаково сильными.

В литературе можно встретить и другое значение: $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74$. При расчете такой константы активность воды принята равной ее молярной концентрации (55,5 моль/л). В случае же $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$ активность воды считается равной 1. Для OH^- значение pK_{BH^+} в первом случае считается равным 15,74, а во втором — 14.

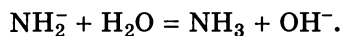
Кислоты, более слабые, чем ион лиония, проявляют индивидуальные свойства: одна из них может быть сильнее, а вторая — слабее (иначе говоря, вода оказывает на них дифференцирующее действие). У кислот средней силы величина pK_a находится примерно в интервале от 0 до 4 (границы условны!). К таким кислотам относится, в частности, гидросульфат-анион:



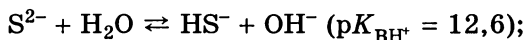
У слабых кислот $pK_a > 4$, например:



Основания, более сильные, чем ион OH^- ($pK_{\text{BH}^+} = 14$), в водном растворе также уравниваются по силе. К таким основаниям относятся NH_2^- , O^{2-} , CH_3^- , H^- и др.:



Основания, имеющие pK_{BH^+} примерно от 10 до 14, иногда называют основаниями средней силы, а основания, у которых $pK_{\text{BH}^+} < 10$, — слабыми. Например, сульфид-ион является основанием средней силы, а анилин — слабым:



Вода и другие способные к автопротолизу растворители нивелируют силу не только сильных, но и очень слабых кислот и оснований. На рис. 7.1 показано изменение pH 0,1 М растворов кислот, имеющих различные величины pK_a . В области малых значений pK_a (сильные кислоты) все растворы имеют pH, близкий к 1,

а в области больших значений pK_a (очень слабые кислоты), близкий к 7 (для воды). У остальных кислот рН раствора зависит от силы кислоты: чем больше pK_a , тем выше значение рН.

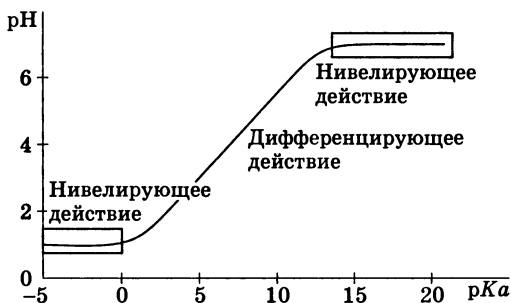
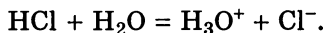
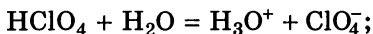


Рис. 7.1. Значения рН 0,1 М растворов кислот в воде

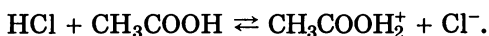
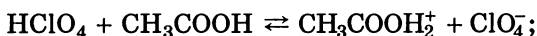
Способность растворителя оказывать нивелирующее или дифференцирующее действие зависит от его кислотно-основных свойств и склонности к автопротолизу.

Рассмотрим поведение двух кислот — хлорной и хлороводородной — в воде, аммиаке и уксусной кислоте. Как HClO_4 , так и HCl являются гораздо более сильными кислотами, чем H_3O^+ , поэтому равновесие реакций их взаимодействия с водой настолько сдвинуто вправо, что различие между этими кислотами невозможно установить экспериментально:



В аммиаке невозможно различить по силе не только хлорную и хлороводородную кислоты, но даже хлорную и уксусную, так как NH_4^+ является значительно более слабой кислотой, чем H_3O^+ . Таким образом, аммиак обладает еще более выраженным, чем вода, нивелирующим действием на кислоты.

Что касается уксусной кислоты, то здесь HClO_4 и HCl приходится конкурировать с $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ — более сильной кислотой, чем H_3O^+ :



В этом случае положение равновесия реакций уже не так сильно смещено вправо, поэтому различие в силе хлорной и хлороводородной кислот можно определить экспериментально (их pK_a равен, соответственно, 2,7 и 5,3).

Таким образом, растворитель с сильными основными свойствами нивелирует силу кислот и дифференцирует силу оснований. Сильно кислотный растворитель, напротив, дифференцирует силу кислот и нивелирует силу оснований.

Чем меньше величина константы автопротолиза растворителя, тем выше вероятность того, что он будет оказывать дифференцирующее действие на силу кислот и оснований. Например, интервал pK_a , в котором можно различать по силе кислоты, для воды ($pK_{SH} = 14$) будет меньше, чем для этанола ($pK_{SH} = 19,1$). При уменьшении силы кислоты pH этанольных растворов будет стремиться к 9,55 — это значение соответствует нейтральной среде для данного растворителя.

7.5. Расчет pH водных растворов различных протолитов

В случае протолитических равновесий одними из наиболее важных являются расчеты равновесной концентрации ионов H_3O^+ и величины pH раствора. Информация, получаемая в результате подобных вычислений, используется при построении кривых титрования для кислотно-основного титрования, выборе индикатора, расчете погрешности титрования, а также в любых других методах анализа, где встречаются протолитические равновесия.

Водородным показателем (pH)¹ называется отрицательный десятичный логарифм активности (или молярной концентрации) ионов водорода в растворе, например:

$$pH = -\lg a(SH_2^+); \quad (7.30)$$

$$pH = -\lg [SH_2^+]. \quad (7.31)$$

¹ Понятие pH было предложено в 1909 г. датским физикохимиком и биохимиком Серенном Петером Лаурицем Сёренсенем (*Sørensen*) (1868–1939). Буква «р» в его обозначении (так же как и в обозначении pK) является первой буквой немецкого слова «Potenz», которое в случае математических терминов переводится на русский язык как «степень».

В случае водных растворов формулы (7.30) и (7.31) выглядят, соответственно, так:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+); \quad (7.32)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (7.33)$$

Для концентрированных растворов величины pH, рассчитанные через активность и молярную концентрацию, отличаются, поэтому для них иногда даже используют разные обозначения — соответственно, $\text{p}a\text{H}$ и $\text{p}c\text{H}$. Обозначение pH используется для экспериментально определяемой величины, которая, в принципе, не соответствует в точности ни $\text{p}a\text{H}$, ни $\text{p}c\text{H}$, но все-таки ближе к первой, чем ко второй.

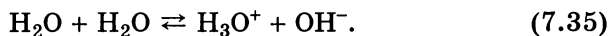
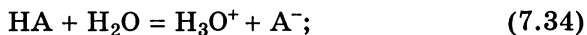
Как уже отмечалось выше, шкала кислотности той или иной среды зависит от величины $\text{p}K_{\text{SH}}$ растворителя. Для характеристики кислотности и щелочности водных растворов используется интервал pH от 0 до 14. В более кислых и более щелочных растворах понятие pH теряет смысл, так как активность и концентрация H_3O^+ в них обычно значительно отличаются (причем еще и по-разному у различных веществ).

Для характеристики кислотности концентрированных кислот используется функция H_0 (функция кислотности Гаммета). Значения H_0 определяют спектрофотометрически с использованием определенных индикаторов. Например, величина H_0 для 5,5 М H_2SO_4 равна $-2,48$, для 100% -й H_2SO_4 она составляет $-11,7$. Для разбавленных растворов значения H_0 совпадают с pH.

Рассмотрим расчет pH водных растворов протолитов, имеющих наиболее важное значение для аналитической химии. Погрешность экспериментального определения pH составляет обычно несколько сотых долей. С учетом данного обстоятельства, а также неопределенности величин констант, приведенных в справочниках, значения pH не имеет смысла рассчитывать точнее, чем до сотых долей. Влияние ионной силы раствора мы при расчетах учитывать не будем.

7.5.1. Растворы сильных кислот и оснований

В водном растворе сильной кислоты протекают следующие протолитические реакции:



Равновесие реакции (7.34) в случае сильных кислот настолько смещено вправо, что данный процесс можно считать практически необратимым.

Если $C_{\text{HA}} > 10^{-6}$ моль/л, то ионами H_3O^+ , образующимися при автопротолизе воды в (7.35), можно пренебречь. Следовательно,

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HA}}. \quad (7.36)$$

Если $C_{\text{HA}} < 10^{-6}$ моль/л, то необходимо учесть и те протоны, которые образовались при автопротолизе. Обозначим концентрацию протонов, образовавшихся в условиях реакции (7.34), как $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$, а реакции (7.35) — как $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$. Тогда уравнение материального баланса для протонов будет иметь следующий вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2. \quad (7.37)$$

Так как $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = C_{\text{HA}}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{OH}^-]$, а величина $[\text{OH}^-]$, в свою очередь, равна отношению $K_W/[\text{H}_3\text{O}^+]$, уравнение (7.37) можно представить так:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}} + K_W/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{или} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HA}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_W = 0.$$

В данном случае физический смысл имеет только один из корней полученного квадратного уравнения, так как концентрация не может быть выражена отрицательным числом, поэтому:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_W}}{2}; \quad (7.38)$$

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_W}}{2} \right). \quad (7.39)$$

Аналогичные формулы можно получить и для сильных оснований. При их выводе следует учесть только, что $\text{pH} = \text{p}K_W + \lg[\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} = \text{p}K_W + \lg C_{\text{B}}; \quad (7.40)$$

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{-C_{\text{B}} + \sqrt{C_{\text{B}}^2 + 4K_W}}{2} \right) \quad (\text{если } C_{\text{B}} < 10^{-6} \text{ М}). \quad (7.41)$$

Пример 7.1. Рассчитайте pH 0,01 М HCl и 0,01 М NaOH, а также $1,0 \cdot 10^{-8}$ М HCl.

Решение

Для расчета pH 0,01 М HCl используем формулу (7.36):

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2,0.$$

Для расчета рН 0,01 М NaOH используем формулу (7.40):

$$\text{pH} = 14,0 + \lg 0,01 = 12,0.$$

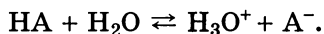
В случае $1,0 \cdot 10^{-8}$ М HCl расчет усложняется, так как следует учесть протоны, образовавшиеся при автопротолизе воды. Если не учитывать автопротолиз воды и применить для расчета рН ту же формулу, что и для 0,01 М раствора, то получится абсурдный результат: рН = 8, т.е. раствор кислоты имеет щелочную среду. Для расчета рН в данном случае следует использовать формулу (7.39):

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(1,0 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} \right) = 6,98.$$

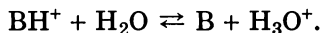
Точный расчет рН для последнего случая представляет чисто теоретический интерес, поскольку наличие в растворе даже незначительных количеств примесей (например, растворенного CO₂) приведет к заметно большему изменению рН, чем растворение такого ничтожного количества HCl. Можно было бы, в принципе, ограничиться ответом, что среда $1,0 \cdot 10^{-8}$ М HCl будет близка к нейтральной.

7.5.2. Растворы слабых кислот и оснований

В водном растворе слабой кислоты наряду с автопротолизом воды возникает протолитическое равновесие:



Для заряженной кислоты данное равновесие будет выглядеть так:



Формулу для расчета рН раствора слабой кислоты можно получить из уже упоминавшегося выше уравнения константы кислотности (7.7).

Если кислота достаточно слабая, то можно принять, что количество кислоты, не вступившей в протолитическую реакцию, значительно больше количества кислоты, вступившей в нее, т.е. $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$. Кроме того, если не учитывать автопротолиз воды,

то $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$. С учетом всего этого выражение для константы кислотности будет выглядеть следующим образом:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}}$$

Отсюда получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}}; \quad (7.42)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_{\text{HA}}). \quad (7.43)$$

Если кислота не является достаточно слабой для того, чтобы соблюдалось равенство $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$, то выражение для константы кислотности будет иметь такой вид:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Отсюда следует:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}; \quad (7.44)$$

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}\right). \quad (7.45)$$

Выбор формулы (7.43) или (7.45) для расчета pH растворов слабых кислот зависит от трех условий: величины $\text{p}K_a$ кислоты, ее концентрации и допустимой погрешности расчета pH. Значение pH, вычисленное по упрощенной формуле (7.43), оказывается заниженным по сравнению с использованием (7.45). Как правило, упрощенную формулу для расчета pH используют, если степень протолиза (α) кислоты в растворе не превышает 5 %.

Степень протолиза кислоты зависит от ее константы кислотности и концентрации в растворе:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \leq 0,05,$$

следовательно,

$$pK_a + \lg C = 2,6. \quad (7.46)$$

Для 0,1 М CH_3COOH $pK_a + \lg C = 4,75 - 1 = 3,75$ ($\alpha < 5\%$), для 0,1 М H_3PO_4 $pK_a + \lg C = 2,15 - 1 = 1,15$ ($\alpha > 5\%$).

Если кислота очень слабая или концентрация ее слишком мала ($C_{\text{HNA}}K_a < 10^{-12}$), то уже нельзя считать, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, поскольку необходимо учитывать автопротолиз воды. Воспользуемся, как и в случае сильных кислот, уравнением (7.37), в котором $[\text{H}_3\text{O}^+]$ выразим через уравнение для константы кислотности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_{\text{HNA}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

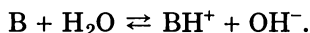
откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HNA}} + K_W}; \quad (7.47)$$

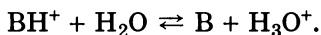
$$pH = -\frac{1}{2} \lg(K_a C_{\text{HNA}} + K_W). \quad (7.48)$$

Формулы, полученные для расчета pH растворов слабых кислот, можно использовать как для незаряженных частиц типа CH_3COOH , так и для заряженных, например, для расчета pH раствора NH_4Cl , содержащего слабую кислоту NH_4^+ .

В водном растворе слабого основания имеется следующее равновесие, описываемое константой основности:



В данном равновесии не участвуют ионы гидроксония. Чтобы получить формулу для расчета pH раствора, необходимо вначале вывести формулу для расчета $[\text{OH}^-]$ и лишь затем перейти к $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Для исключения лишних стадий рассмотрим взаимодействие кислоты, сопряженной с рассматриваемым основанием, с водой. Такое равновесие описывается константой $K_{\text{BH}^+}^+$:



Приняв, как и в случае со слабой кислотой, что $[B] \approx C_B$, и учитывая, что $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]$, получим такое выражение:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{C_B [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_W},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_W K_{\text{BH}^+}}{C_B}}; \quad (7.49)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_W + \text{p}K_{\text{BH}^+} + \lg C_B). \quad (7.50)$$

Если нельзя принять, что $[\text{B}] = C_B$, то $[\text{B}] = C_B - [\text{OH}^-]$:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{\left(C_B - \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_W},$$

$$C_B [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_W [\text{H}_3\text{O}^+] - K_W K_{\text{BH}^+} = 0,$$

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{K_W + \sqrt{K_W^2 + 4K_W K_{\text{BH}^+} C_B}}{2C_B} \right). \quad (7.51)$$

Формулы, полученные для расчета pH растворов слабых оснований, можно использовать как в случае незаряженных оснований типа NH_3 , так и заряженных, например, для расчета pH раствора CH_3COONa , содержащего слабое основание CH_3COO^- .

Пример 7.2. Рассчитайте pH 0,10 М растворов CH_3COOH , CCl_3COOH , NH_4Cl , NH_3 и CH_3COONa (соответствующие величины K_a и $\text{p}K_a$ — см. табл. 7.1).

Решение

Для расчета pH раствора уксусной кислоты воспользуемся формулой (7.43):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (4,76 - \lg 0,10) = 2,88.$$

Трихлоруксусная кислота уже не является достаточно слабой кислотой для того, чтобы pH ее раствора можно было рассчитывать по упрощенной формуле. Расчет следует проводить по формуле (7.45):

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{-0,20 + \sqrt{0,20^2 + 4 \cdot 0,20 \cdot 0,10}}{2} \right) = 1,14.$$

Если бы мы использовали для расчета рН данного раствора трихлоруксусной кислоты такую же формулу, что и для уксусной, то рН раствора оказался бы равным 0,85, т.е. концентрация H_3O^+ в растворе получилась бы в 1,4 раза больше, чем концентрация самой кислоты.

Среда 0,1 М NH_4Cl будет определяться наличием в ней слабой кислоты — иона NH_4^+ . Расчет рН проводится по той же формуле, что и для раствора уксусной кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (9,24 + \lg 0,10) = 5,12.$$

Растворы аммиака и ацетата натрия будут иметь щелочную среду, обусловленную наличием в них слабых оснований: NH_3 и CH_3COO^- соответственно. Для расчета рН данных растворов воспользуемся формулой (7.50). Кислотой, сопряженной с NH_3 , будет NH_4^+ , а основанию CH_3COO^- соответствует сопряженная кислота CH_3COOH . В случае раствора аммиака

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (14,0 + 9,24 + \lg 0,10) = 11,1.$$

В случае раствора ацетата натрия

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (14,0 + 4,76 + \lg 0,10) = 8,9.$$

7.5.3. Смеси кислот или оснований и многопротонные протолиты

Пусть в растворе присутствуют две кислоты HA_1 и HA_2 , имеющие константы кислотности $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ соответственно. Запишем уравнение электронейтральности для данного раствора и выразим концентрации анионов через соответствующие константы равновесия:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-],$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a,1}[\text{HA}_1]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a,2}[\text{HA}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (7.52)$$

Если степень протолитизации кислот в растворе не превышает 5 %, то их равновесные концентрации можно заменить общими. Кроме

того, если $K_a[\text{HA}] \gg K_w$ (кислота не очень слабая и ее концентрация в растворе не слишком мала), то автопротолизом воды можно пренебречь. С учетом проведенных упрощений мы получим следующую формулу:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}C_{\text{HA}_1} + K_{a,2}C_{\text{HA}_2}}. \quad (7.53)$$

Для n слабых кислот:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}C_{\text{HA}_1} + \dots + K_{a,n}C_{\text{HA}_n}}. \quad (7.54)$$

Если произведения $K_a C$ для двух кислот значительно различаются, то при расчете pH влиянием той из них, для которой это произведение меньше (так как она гораздо слабее или ее концентрация очень мала), можно пренебречь.

Рассмотрим случай, когда одна из кислот, например HA_1 , является сильной, а вторая — слабой. Без учета автопротолиза уравнение электронейтральности для данного раствора будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = C_{\text{HA}_1} + \frac{K_a[\text{HA}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HA}_1}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a[\text{HA}_2] = 0.$$

С учетом того, что для слабой кислоты $[\text{HA}_2] \approx C_{\text{HA}_2}$, получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_{\text{HA}_1} + \sqrt{C_{\text{HA}_1}^2 + 4K_a C_{\text{HA}_2}}}{2}. \quad (7.55)$$

Если произведение $K_a C_{\text{HA}_2} \ll C_{\text{HA}_1}^2$, то присутствие в растворе слабой кислоты можно не учитывать. Если же, наоборот, концентрация сильной кислоты очень мала, то формула (7.55) превращается в (7.42) и можно уже не учитывать присутствие в растворе сильной кислоты. Например, концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе, содержащем 0,10 М HCl и 0,10 М CH_3COOH , при использовании формулы (7.55) оказывается равной 0,10 моль/л, а pH данного раствора — соответственно 1,00. Точно такой же результат мы получили бы и в том случае, если бы вообще пренебрегли присутствием в растворе уксусной кислоты. Для раствора, содержащего $1,0 \cdot 10^{-4}$ М HCl и 0,10 М CH_3COOH , концентрация ионов

гидроксония, рассчитанная по формуле (7.55), оказывается равной $1,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а рН составляет 2,86. Если бы мы не учитывали присутствие в растворе HCl и вели расчет по формулам (7.42) и (7.43), то значение $[H_3O^+]$ оказалось бы равным $1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а рН — 2,88. Таким образом, в данном случае присутствием в растворе сильной кислоты можно было бы пренебречь.

Если в растворе присутствуют два слабых основания, то формула для расчета $[H_3O^+]$ имеет такой вид:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W}{\frac{C_{B_1}}{K_{BH_1^+}} + \frac{C_{B_2}}{K_{BH_2^+}}}}. \quad (7.56)$$

Многоосновную кислоту также можно рассматривать как смесь кислот (например, H_2A и HA^-). Так как $K_{a,1}$ обычно значительно больше, чем $K_{a,2}$ и $[H_2A]$ во много раз превышает $[HA^-]$, вторым слагаемым в подкоренном выражении в формуле (7.55) обычно пренебрегают и расчет проводят по тем же формулам, что и для одноосновных кислот.

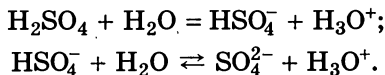
Пример 7.3. Рассчитайте рН: а) раствора, содержащего 0,10 моль/л CH_3COOH и 0,10 моль/л $HCOOH$; б) 0,10 М H_2SO_4 ; в) 0,10 М Na_2CO_3 .

Решение

а) Для расчета $[H_3O^+]$ в растворе, содержащем уксусную и муравьиную кислоты, воспользуемся формулой (7.53). Таким образом, рН данного раствора составит:

$$pH = -\lg(\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,10}) = 2,35.$$

б) В растворе серной кислоты имеют место следующие процессы:



Молекула H_2SO_4 является сильной кислотой, гидросульфат-ион — кислотой средней силы. Его кислотные свойства характеризуются соответствующей константой кислотности:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

Уравнения материального баланса и электронейтральности для раствора серной кислоты имеют такой вид:

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Вычтем из второго уравнения первое:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - C = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Полученное уравнение объединим с уравнением материального баланса:

$$[\text{HSO}_4^-] = 2C - [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Из уравнения для константы кислотности гидросульфат-иона выразим равновесную концентрацию HSO_4^- и в результате несложных математических преобразований получим равенство:

$$2C - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - C)[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}.$$

С учетом значений C и K_a это равенство можно представить так:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 9 \cdot 10^{-2}[\text{H}_3\text{O}^+] - 2,4 \cdot 10^{-3} = 0.$$

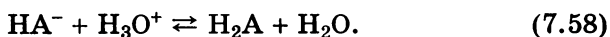
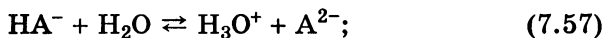
Решая полученное квадратное уравнение, находим, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,11$ моль/л, следовательно, $\text{pH} = 0,96$. Таким образом, в 0,1 М растворе серной кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ближе к 0,1 моль/л, чем к 0,2 моль/л, и при приближительных расчетах pH такого раствора серную кислоту лучше считать одноосновной, а не двухосновной.

в) Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание, но поскольку образующийся на первой ступени гидрокарбонат-ион является более слабым основанием, расчет pH можно проводить по формуле (7.50). Для расчета pH раствора карбоната натрия следует использовать $\text{p}K_a$ гидрокарбонат-иона — кислоты, сопряженной с CO_3^{2-} , или, иными словами, $\text{p}K_{a,2}$ угольной кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14,0 + 10,32 + \lg 0,10) = 11,7.$$

7.5.4. Растворы амфолитов

Рассмотрим поведение амфолита HA^- (например, HCO_3^-) в водном растворе. При взаимодействии HA^- с H_2O образуются ионы H_3O^+ , некоторое количество которых взаимодействует с HA^- , образуя H_2A и воду:



В равновесии (7.57) ионы H_3O^+ образуются, причем в том же количестве, что и A^{2-} . В равновесии (7.58) ионы H_3O^+ , напротив, расходуются — их количество равно количеству образовавшихся частиц H_2A . Наконец, ионы H_3O^+ образуются в процессе автопротолиза воды (столько же, сколько и OH^-). С учетом всего этого равновесная концентрация ионов гидроксония в растворе будет такова:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-].$$

Так как

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{и} \quad K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}. \quad (7.59)$$

Если $K_{a,2}[\text{HA}^-] \gg K_w$, то автопротолизом можно пренебречь, а выражение (7.59) представить следующим образом:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}[\text{HA}^-]}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}. \quad (7.60)$$

Если степень превращения HA^- в A^{2-} и H_2A невелика (т.е. HA^- не является сильной кислотой или сильным основанием),

то $[\text{HA}^-] \approx C_{\text{HA}^-}$. При условии, что еще и $[\text{HA}^-] \gg K_{a,1}$, формула (7.60) значительно упрощается:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}; \quad (7.61)$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}. \quad (7.62)$$

Точно такие же формулы используются и для амфолитов типа BH^+A^- , например аминокусусной кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a K_{\text{BH}^+}}; \quad (7.63)$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}K_{\text{BH}^+}}{2}. \quad (7.64)$$

Пример 7.4. Рассчитайте pH 0,10 М NaHCO_3 и 0,10 М HCOONH_4 .

Решение

Для расчета pH раствора гидрокарбоната натрия воспользуемся формулой (7.62):

$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

Формиат аммония так же будет вести себя в растворе, как амфолит (NH_4^+ — кислота, HCOO^- — основание), поэтому для расчета pH используем аналогичную формулу:

$$\text{pH} = \frac{3,75 + 9,24}{2} = 6,50.$$

7.6. Расчет состава равновесных смесей протолитов при заданном значении pH

Кроме сведений о концентрации ионов H_3O^+ и pH раствора в некоторых случаях (при изучении влияния pH на процессы комплексообразования, образования осадков, экстракции и т.д.) требуется также информация о содержании в растворе той или иной формы протолита при определенном значении pH.

Рассмотрим двухосновную кислоту H_2A . Первая ступень ионизации данной кислоты будет описываться константой $K_{a,1}$ (7.65), а вторая — константой $K_{a,2}$ (7.66):

$$K_{a,1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}, \quad (7.65)$$

$$K_{a,2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}. \quad (7.66)$$

Запишем уравнение материального баланса для раствора рассматриваемой кислоты по A :

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]. \quad (7.67)$$

Используя (7.65) и (7.66), выразим концентрации частиц H_2A и HA^- через концентрацию A^{2-} , подставим их в уравнение (7.67) и проведем несложные математические преобразования:

$$\begin{aligned} C &= [A^{2-}] \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} + [A^{2-}] \frac{[H_3O^+]}{K_{a,2}} + [A^{2-}] = \\ &= [A^{2-}] \left(\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a,2}} + 1 \right) = \\ &= [A^{2-}] \left(\frac{[H_3O^+]^2 + K_{a,1}[H_3O^+] + K_{a,1}K_{a,2}}{K_{a,1}K_{a,2}} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, молярные доли частиц составят:

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1}[H_3O^+] + K_{a,1}K_{a,2}}; \quad (7.68)$$

$$\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{K_{a,1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1}[H_3O^+] + K_{a,1}K_{a,2}}; \quad (7.69)$$

$$\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1}[H_3O^+] + K_{a,1}K_{a,2}}. \quad (7.70)$$

Выражения (7.68)–(7.70) имеют одинаковый знаменатель, числитель же в каждом из них равен одному из слагаемых, входящих в состав знаменателя.

В общем виде формула для расчета молярной доли частицы $\Pi_{n-x}A^{x-}$ имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{K_{a,1} \dots K_{a,x} [H_3O^+]^{(n-x)}}{[H_3O^+]^n + K_{a,1} [H_3O^+]^{(n-1)} + \dots + K_{a,1} \dots K_{a,n}}. \quad (7.71)$$

Для одноосновной кислоты молярная доля неионизированных молекул рассчитывается по формуле (7.72), а образующегося сопряженного основания A^- — по формуле (7.73):

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}; \quad (7.72)$$

$$\alpha(A^-) = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}. \quad (7.73)$$

С учетом того, что $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ и $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$, формулы (7.72) и (7.73) можно переписать так:

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}; \quad (7.74)$$

$$\alpha(A^-) = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}. \quad (7.75)$$

Из формул (7.72)–(7.75) следует, что при $[H_3O^+] = K_a$ (т.е. $\text{pH} = \text{p}K_a$), а молярные доли неионизированных молекул кислоты HA и сопряженного с ней основания A^- будут одинаковыми и равными 0,5. Если pH превышает $\text{p}K_a$ на 1, то молярная доля A^- в 10 раз больше, чем HA, если на 2 — то в 100 раз, на 3 — в 1000 и т.д. При уменьшении pH аналогичным образом увеличивается молярная доля HA.

На рис. 7.2 показано, как выглядит распределительная диаграмма для фосфорной кислоты. Точки пересечения кривых на рисунке соответствуют значениям $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Если значения K_a для некоторой многоосновной кислоты отличаются друг от друга на 4 и более порядка, то можно считать, что при любом значении pH в равновесной смеси будут присутствовать только два вида частиц, а концентрация остальных пренебрежимо мала. Например, если необходимо определить $\alpha(\text{PO}_4^{3-})$ при $\text{pH} 12,0$, то исходя из величин $\text{p}K_a$ фосфорной кислоты можно

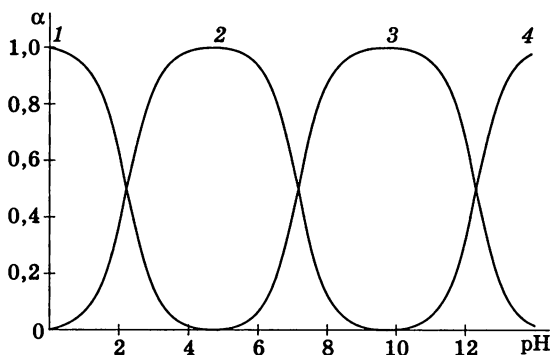


Рис. 7.2. Распределительная диаграмма для фосфорной кислоты ($pK_{a,1} = 2,15$; $pK_{a,2} = 7,21$; $pK_{a,3} = 12,3$):
 1 — H_3PO_4 ; 2 — $H_2PO_4^-$; 3 — HPO_4^{2-} ; 4 — PO_4^{3-}

предположить, что в растворе присутствуют только HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , а для расчетов использовать формулу (7.73) или (7.75):

$$\alpha(PO_4^{3-}) = \frac{1}{1 + 10^{12,3-12,0}} = 0,33.$$

Рассмотрим еще один пример расчета содержания определенной частицы в равновесной смеси при некотором значении pH.

Пример 7.5. Рассчитайте $[NH_3]$ в растворе с общей концентрацией аммиака 0,10 моль/л при pH 7,0.

Решение

В растворе аммиака будут присутствовать частицы NH_3 — основание и NH_4^+ — кислота, значение pK_a последней равно 9,24. Для расчета молярной доли NH_3 воспользуемся формулой (7.75):

$$\alpha(NH_3) = \frac{1}{1 + 10^{9,24-7,0}} = 6,3 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно,

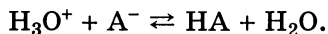
$$[NH_3] = 6,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

7.7. Кислотно-основные буферные растворы

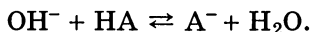
Буферными растворами в широком смысле слова называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра (рН, потенциала системы, концентрации катионов металла и т.д.) при изменении состава системы.

Кислотно-основным называется буферный¹ раствор, сохраняющий примерно постоянным значение рН при добавлении к нему не слишком больших количеств сильной кислоты или основания, а также при разбавлении или концентрировании.

Кислотно-основные буферные растворы содержат (в не слишком малых количествах) слабые кислоты и сопряженные с ними основания. Так, в состав ацетатного буферного раствора входит слабая кислота CH_3COOH и сопряженное с ней основание CH_3COO^- (например, в виде CH_3COONa). В аммиачном буферном растворе слабой кислотой является NH_4^+ (например, NH_4Cl), а сопряженным с ней основанием — NH_3 . Механизм буферного действия этих растворов таков: при добавлении к раствору не слишком больших количеств H_3O^+ -ионов последние взаимодействуют с имеющимися в растворе частицами слабого основания. При этом образуется слабая кислота HA и вода:



При добавлении к раствору не слишком больших количеств OH^- -ионов последние взаимодействуют с молекулами слабой кислоты. При этом образуется слабое основание A^- и вода:



Таким образом, сильная кислота при добавлении к буферному раствору «превращается» в слабую кислоту, а сильное основание — в слабое основание. Следовательно, заметного изменения рН раствора при этом не происходит.

Формулу для расчета рН буферного раствора можно вывести достаточно просто. Из выражения для константы кислотности слабой кислоты (7.7) получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (7.76)$$

¹ Термин «буфер» (Puffer) был введен в химический лексикон в 1907 г. в Германии.

Будем считать, что $[HA] \approx C_{HA}$ и $[A^-] \approx C_{A^-}$, тогда выражение (7.76) примет следующий вид:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}. \quad (7.77)$$

Таким образом, pH раствора можно рассчитать, используя уравнение

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

или в общем случае

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}}. \quad (7.78)$$

Полученное уравнение называется *уравнением Гендерсона — Хассельбаха*¹.

Из уравнения (7.78) следует, что pH буферного раствора зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного с ней основания. Поскольку при разбавлении (или концентрировании) это соотношение не изменяется, то и pH раствора остается постоянным. Разбавление, разумеется, не может быть безграничным. При очень значительном разбавлении pH раствора изменится, так как, во-первых, концентрации компонентов станут настолько малыми, что уже нельзя будет пренебречь автопротолизом воды, а во-вторых, коэффициенты активности незаряженных и заряженных частиц по-разному зависят от ионной силы раствора.

Рассмотрим пример расчета pH буферных растворов с использованием уравнения (7.78).

Пример 7.6. Рассчитайте pH растворов, полученных при смешивании:

- 100 мл 0,10 М HCOOH и 200 мл 0,10 М HCOONa;
- 200 мл 0,10 М NH₃ и 100 мл 0,10 М HCl.

Решение

В первом случае слабой кислотой, входящей в состав буферной системы, является HCOOH, а слабым основанием — HCOO⁻.

¹ Уравнение типа (7.76) было предложено в 1908 г. американским биохимиком Лоуренсом Джозефом Гендерсоном (*Henderson*) (1878–1942). В 1916 г. датский ученый Карл Альберт Хассельбах (*Hasselbach*) предложил его логарифмическую форму.

Поскольку молярные концентрации муравьиной кислоты и формиата натрия в смешиваемых растворах одинаковы, при расчете рН в уравнение (7.78) можно подставить не концентрации, а смешиваемые объемы:

$$\text{pH} = 3,75 + \lg \frac{200}{100} = 4,05.$$

Во втором случае кислотой является NH_4^+ , а основанием — NH_3 , причем слабая кислота, входящая в состав буферного раствора, образуется в процессе реакции NH_3 и HCl . В 200 мл 0,10 М NH_3 содержится 0,020 моль растворенного вещества, а в 100 мл 0,10 М HCl — 0,010 моль. Следовательно, в результате реакции образуется 0,010 моль NH_4Cl и останется в избытке такое же количество NH_3 . Поскольку концентрации компонентов, входящих в состав буферного раствора, одинаковы, его рН, как это следует из уравнения (7.76), равен $\text{p}K_a$ слабой кислоты: в данном случае — иона NH_4^+ , т.е. 9,24.

Как уже отмечалось выше, буферный раствор сохраняет постоянным значение рН при добавлении лишь не очень больших количеств сильной кислоты или сильного основания. Способность буферного раствора «сопротивляться» изменению рН зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного с ней основания, а также от их суммарной концентрации — и характеризуется буферной емкостью.

Буферной емкостью (β или π) называют отношение бесконечно малого увеличения концентрации сильной кислоты или сильного основания в растворе (без изменения его объема) к вызванному этим увеличением изменению рН:

$$\beta = - \frac{dC_{\text{кислоты}}}{d\text{pH}} = \frac{dC_{\text{основания}}}{d\text{pH}}. \quad (7.79)$$

В случае добавления кислоты перед отношением ставят знак минус, так как при этом рН уменьшается, а буферная емкость¹ — величина положительная.

¹ Понятие «буферная емкость» было предложено в 1922 г. американским биохимиком и химиком-аналитиком Дональдом Декстером Ван Слайком (*Van Slyke*) (1883–1971) в качестве критерия, количественно характеризующего буферное действие.

Буферную емкость раствора рассчитывают по следующим уравнениям:

$$\beta = 2,3 \frac{C_{\text{HA}}C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}; \quad (7.80)$$

$$\beta = 2,3 [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{K_a C_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}. \quad (7.81)$$

В формуле (7.81) $C_{\text{буф}}$ означает сумму концентраций HA и A^- в растворе.

Уравнение для расчета буферной емкости (7.80) можно получить из уравнения Гендерсона — Хассельбаха. Запишем уравнение (7.78) в виде (7.82), проведем несложные математические преобразования и продифференцируем полученное выражение:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + 0,43 \ln C_{\text{A}^-} - 0,43 \ln (C_{\text{буф}} - C_{\text{A}^-}); \quad (7.82)$$

$$\frac{d\text{pH}}{dC_{\text{A}^-}} = \frac{0,43}{C_{\text{A}^-}} + \frac{0,43}{C_{\text{буф}} - C_{\text{A}^-}} = 0,43 \left(\frac{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}C_{\text{A}^-}} \right),$$

откуда

$$\beta = \frac{dC_{\text{A}^-}}{d\text{pH}} = 2,3 \frac{C_{\text{HA}}C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}.$$

На рис. 7.3 приведен пример зависимости буферной емкости ацетатного и аммиачного буферных растворов от pH.

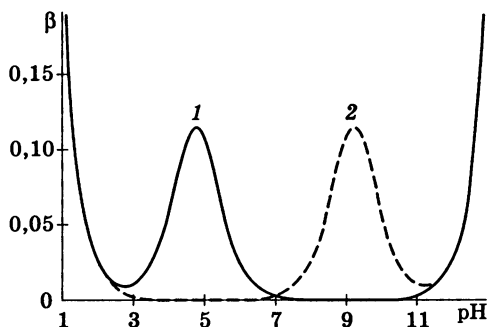


Рис. 7.3. Зависимость буферной емкости 0,2 М ацетатного (1) и аммиачного (2) буферных растворов от pH

Буферная емкость максимальна при $\text{pH} = \text{p}K_a$ и составляет $0,575C_{\text{буф}}$. Из этого вытекает важное следствие: для поддержания необходимого значения pH следует использовать такой буферный раствор, у которого величина $\text{p}K_a$ входящей в его состав слабой кислоты находится как можно ближе к этому pH . Вообще, тот или иной буферный раствор имеет смысл использовать для поддержания pH , находящегося в интервале $\text{p}K_a \pm 1$. Такой интервал называется *рабочей областью буферного раствора*. Например, рабочая область pH для ацетатного буферного раствора составляет примерно 3,8–5,8. Совершенно бессмысленно использовать такой буферный раствор для поддержания, например, pH 9.

На рис. 7.3 также видно, что в сильнокислой и сильнощелочной среде буферная емкость значительно увеличивается: это связано с тем, что растворы, в которых достаточна высока концентрация сильной кислоты или сильного основания, также обладают буферными свойствами, причем даже в большей степени, чем растворы, рассматриваемые в качестве «буферных». Для растворов сильных кислот $\beta = 2,3[\text{H}_3\text{O}^+]$, для растворов сильных оснований $\beta = 2,3[\text{OH}^-]$.

Рассмотрим два примера расчетов с использованием величины буферной емкости.

Пример 7.7. Рассчитайте буферную емкость формиатного буферного раствора, упомянутого в примере 7.6. Каким станет pH этого раствора, если к 1 л его добавить $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль сильной кислоты?

Решение

Прежде всего рассчитаем концентрации веществ в смеси. Они будут таковы:

$$C(\text{НСООН}) = 0,10 \cdot \frac{100}{100 + 200} = 0,033 \text{ моль/л,}$$

$$C(\text{НСОО}^-) = 0,10 \cdot \frac{200}{100 + 200} = 0,067 \text{ моль/л.}$$

Согласно (7.80), буферная емкость составит:

$$\beta = 2,3 \cdot \frac{0,033 \cdot 0,067}{0,033 + 0,067} = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Исходя из формулы (7.79), получаем:

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta C}{\beta} = -\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-2}} = -0,10,$$

т.е. pH раствора станет равным 3,95.

Изменение pH раствора можно рассчитать и по уравнению Гендерсона — Хассельбаха:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{3,3 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-3}}{6,7 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}} = 3,95.$$

Использовать величину буферной емкости для расчета ΔpH можно только при добавлении очень малых количеств сильной кислоты или основания.

Пример 7.8. При каких минимальных концентрациях NH_3 и NH_4Cl буферный раствор будет иметь pH 9,0, а при добавлении к 100 мл раствора $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль сильной кислоты его pH будет изменяться не более чем на 0,1?

Решение

Вначале, используя уравнение (7.78), определим, при каком соотношении концентраций NH_3 (C_1) и NH_4Cl (C_2) буферный раствор будет иметь pH 9,0:

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = \text{p}K_a - \text{pH} = 9,24 - 9,0 = 0,2.$$

$$\frac{C_2}{C_1} = 10^{0,20} = 1,6,$$

т.е. $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,6C(\text{NH}_3)$.

Согласно определению буферной емкости,

$$\beta = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 0,1} = 0,1.$$

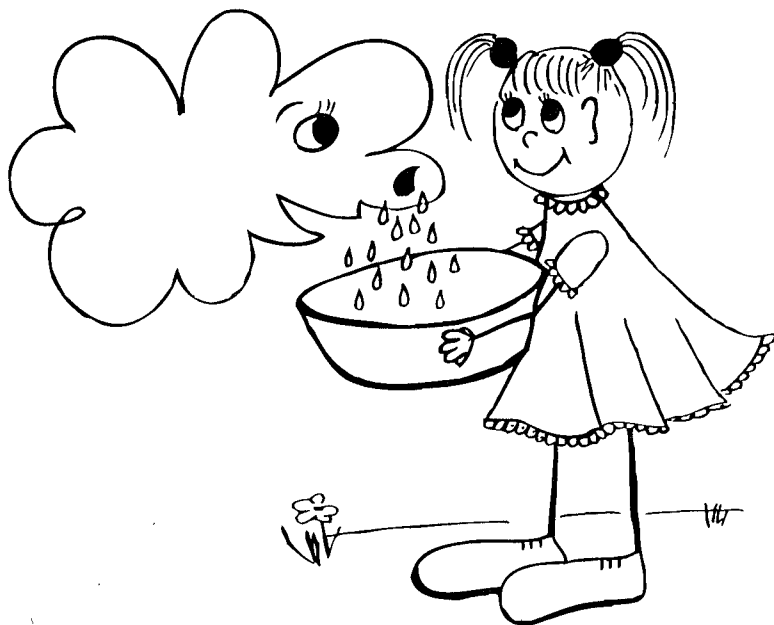
Полученные результаты подставим в формулу (7.78):

$$0,1 = 2,3 \cdot \frac{1,6 \cdot C_1 \cdot C_1}{1,6 \cdot C_1 + C_1} = 1,4 C_1.$$

Отсюда следует, что минимальная концентрация аммиака в растворе должна составлять $0,1/1,4 = 0,07$ моль/л, а минимальная концентрация хлорида аммония — $0,07 \cdot 1,4 = 0,1$ моль/л.

Глава 8

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ



Утром рано встал с дивана,
Свету белому не рад,
Так как мне сегодня снова
Титровать тетраборат.

Из химического фольклора

8.1. Основные понятия титриметрии

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на измерении количества реагента, израсходованного для полного протекания реакции с определяемым веществом. *Титрование* — это процесс определения вещества, при котором к нему постепенно добавляют небольшие порции реагента до того момента, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагенты, используемые при титриметрических определениях, называются *титрантами*.

Обычно при проведении титриметрических определений титрант добавляют к анализируемому веществу в виде раствора, концентрация которого известна с высокой точностью (такие растворы, как будет показано ниже, называют стандартными). Количество титранта, вступившего в реакцию, определяется по объему такого раствора, затраченному на титрование. Вследствие этого раньше титриметрические методы анализа называли объемными. Сейчас такой термин не используют, так как понятие «титрование» имеет более широкий смысл: титрант, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток или бумаги, пропитанной раствором реагента. Известен вид титрования, называемый гравиметрическим, при котором измеряют не объемы растворов, а их массы, например, взвешивают бюретку с титрантом до и после проведения титрования. Понятие «объемные методы анализа» в настоящее время имеет другой смысл и обозначает методы анализа, в которых измеряют объем газовой, жидкой или твердой фазы.

Методики титриметрического определения веществ появились уже в XVIII в. В 1726 г. французский химик К.Ж. Жоффруа (1685–1752) предложил способ определения концентрации уксусной кислоты по массе поташа, которую необходимо добавить к раствору до прекращения выделения пузырьков газа. Большой вклад в развитие титриметрических методов анализа внесли французские химики А.А. Декруазиль (1751–1825) и Ж.Л. Гей-Люссак (1778–1850), а также немецкий ученый, фармацевт по образованию, Ф. Мор (1806–1879). Первые методики титриметрического определения были очень трудоемкими и доступными далеко не всем. К середине XIX в. типичная титриметрическая методика и используемая посуда (пипетки, мерные колбы, бюретки) выглядели примерно так же, как и сейчас. Теоретические основы титриметрических методов (кривые титрования, выбор индикатора)

тора, расчет индикаторной погрешности и т.п.) начали развиваться уже в XX в.

Момент титрования, при котором количество добавленного титранта становится химически эквивалентным количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности (стехиометричности)*. Точка эквивалентности — теоретическое понятие. Для того чтобы практически определить тот момент, когда все определяемое вещество вступило в реакцию с титрантом, следят за изменением некоторого свойства системы, связанного с протекающей при титровании реакцией. Момент титрования, в который изменение этого свойства указывает на достижение эквивалентности, называют *конечной точкой титрования (КТТ)*.

В химических методах конечную точку титрования обнаруживают визуально — по изменению окраски или другого свойства, специально добавляемого к системе вещества, называемого индикатором. Например, при титровании раствора NaOH раствором HCl о наступлении конечной точки титрования можно судить по исчезновению окраски индикатора — фенолфталеина — после прибавления очередной капли раствора титранта. Иногда добавления индикатора не требуется, так как о наступлении эквивалентности можно судить по изменению свойств системы, обусловленных самими реагирующими веществами. Например, при титровании раствора H_2O_2 раствором $KMnO_4$ в кислой среде о наступлении конца титрования свидетельствует появление розовой окраски титруемого раствора после прибавления очередной капли раствора титранта.

При использовании инструментальных методов о наступлении конца титрования судят по резкому изменению какого-либо физического параметра системы (например, pH, потенциала электрода, оптической плотности раствора, интенсивности флуоресценции, интенсивности рассеянного света и т.д.), регистрируемого с помощью прибора.

В идеальном случае точка эквивалентности и конечная точка титрования должны совпадать. В действительности же — вследствие несовершенства нашего зрения, применяемых индикаторов и приборов — количество титранта, затраченного для титрования, оказывается, как правило, немного бóльшим или немного меньшим, чем это необходимо для достижения точки эквивалентности.

8.2. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования

В зависимости от *типа химической реакции*, протекающей между определяемым веществом и титрантом, выделяют четыре основные группы титриметрических методов анализа:

□ *кислотно-основное титрование* — титриметрические методы анализа, основанные на протолитических реакциях;

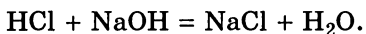
□ *окислительно-восстановительное титрование* — титриметрические методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях;

□ *комплексометрическое титрование* — титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений;

□ *осадительное титрование* — титриметрические методы анализа, в процессе которых определяемое вещество образует при взаимодействии с титрантом продукт, выделяющийся из раствора в виде осадка.

В зависимости от *способа выполнения* различают четыре типа титрования: прямое, обратное, титрование заместителя и косвенное. В некоторых литературных источниках титрование заместителя относят к косвенному и таким образом выделяют всего три типа титрования.

В случае *прямого титрования* титрант добавляют непосредственно к определяемому веществу, например, раствор с неизвестной концентрацией HCl титруют стандартным раствором NaOH:



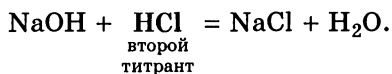
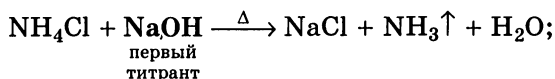
Иногда, напротив, стандартный раствор реагента титруют раствором определяемого вещества. Такое титрование называется *реверсивным*. Подобное титрование используют, например, при перманганатометрическом определении нитритов. Реакцию взаимодействия определяемого вещества и титранта проводят в кислой среде. Но если к раствору NaNO_2 прибавить H_2SO_4 , то данные вещества начнут реагировать друг с другом с выделением NO_2 . Вследствие этого определение проводят следующим образом: подкисленный серной кислотой стандартный раствор KMnO_4 титруют раствором NaNO_2 .

При *обратном титровании* к определяемому веществу добавляют точное количество первого титранта, взятого в заведомом избытке. После того как закончится реакция, непрореагировавший первый титрант титруют вторым титрантом. Количество первого титранта, вступившего в реакцию с определяемым веществом, определяют так:

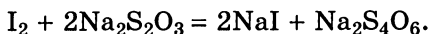
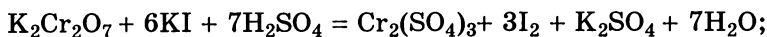
$$n = (C_1V_1 - C_2V_2) \cdot 10^{-3},$$

где C — молярные концентрации эквивалентов вещества в растворе (моль/л); V — объемы растворов (мл).

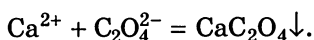
Например, при определении ионов аммония к анализируемому веществу добавляют точно известное и взятое в заведомом избытке количество гидроксида натрия. Раствор кипятят до полного удаления аммиака и после охлаждения оставшийся гидроксид натрия оттитровывают стандартным раствором HCl:



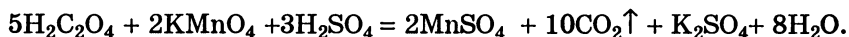
При *титровании заместителя* вначале проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом. Полученный продукт, количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества, титруют соответствующим титрантом. Таким образом проводят, например, дихроматометрическое определение тиосульфата натрия. В качестве вспомогательного реагента применяют KI:



В случае *косвенного титрования* определяемое вещество стехиометрически взаимодействует с другим веществом, способным взаимодействовать с титрантом. Само определяемое вещество с титрантом не реагирует. Примером косвенного титрования может служить перманганатометрическое определение ионов кальция. Вначале ионы Ca^{2+} осаждают в виде оксалата:



Затем осадок отделяют, промывают и обрабатывают серной кислотой. Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия:



Существуют и более сложные методики, сочетающие в себе несколько перечисленных выше способов титрования.

Наиболее простым способом титриметрического определения является прямое титрование, при котором должны использоваться реакции, отвечающие определенным требованиям. Прежде всего, реакция, лежащая в основе такого титрования, должна протекать количественно, иначе говоря, иметь большую константу равновесия, поскольку в данном случае нет возможности добавлять избыток реагента. К тому же она должна протекать быстро и, по возможности, при комнатной температуре. Кроме того, реакция должна быть стехиометричной, т.е. протекать в строгом соответствии с уравнением реакции. Изменение условий не должно влиять на ее ход и на свойства конечных продуктов. Должен также существовать способ обнаружения (визуальный или инструментальный) конечной точки титрования. Если хотя бы одно из перечисленных требований к реакции не выполняется, приходится прибегать к другим способам титрования. Так, например, прямое титрование иона NH_4^+ раствором щелочи невозможно вследствие обратимости этой реакции, а прямое титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не может быть проведено ввиду нестехиометрического протекания соответствующей реакции и т.д.

В зависимости от *подхода к выполнению параллельных определений* различают титрование методом отдельных навесок и методом пипетирования (рис. 8.1).

При использовании *метода отдельных навесок* берут несколько навесок анализируемого объекта и каждую из них растворяют в необходимом объеме растворителя (точность измерения объема раствора не важна: важна лишь точность измерения массы навески). Каждый полученный раствор титруют. При использовании *метода пипетирования* навеску берут один раз и готовят из нее раствор. Затем из полученного раствора пипеткой отбирают несколько равных порций, называемых *аликвотами*, которые титруют.

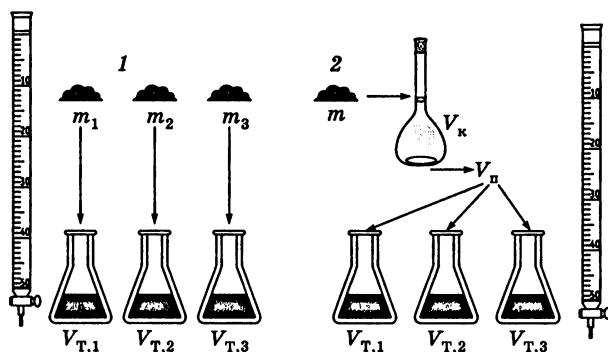


Рис. 8.1. Метод отдельных навесок (1) и метод пипетирования (2)

Метод отдельных навесок требует больших количеств анализируемого объекта, однако его результаты имеют меньшую погрешность (в данном случае на результат влияние оказывает лишь погрешность взятия навески, а в методе пипетирования — еще и погрешность измерения объемов приготовленного раствора и аликвот).

8.3. Стандартные растворы и стандартные вещества

Как уже отмечалось выше, титрантом называют активный реагент, используемый для титрования. Поскольку титрование обычно проводят с помощью раствора титранта, часто титрантом называют не само активное вещество, а его раствор, применяемый для анализа.

Раствор, концентрация активного вещества в котором известна с высокой точностью, называется *стандартным раствором* (раньше такие растворы называли титрованными). Стандартные растворы бывают первичными и вторичными. *Первичный стандартный раствор* (или «раствор титранта с приготовленным титром») готовят путем растворения точной навески вещества в определенном объеме растворителя. *Вторичный стандартный раствор* готовят вначале с приблизительной концентрацией растворенного вещества, близкой к требуемой, а затем опреде-

ляют его точную концентрацию («стандартизируют») с помощью стандартного вещества.

Стандартным веществом называется реагент, используемый для стандартизации раствора титранта. Стандартные вещества бывают первичными и вторичными. *Первичным стандартным веществом* называется вещество высокой степени очистки, используемое для стандартизации титранта либо для приготовления первичного стандартного раствора, который в дальнейшем будет выступать в роли самостоятельного титранта. Например, гидрофталат калия используется в качестве стандартного вещества для стандартизации растворов щелочей, применяемых как титранты в кислотно-основном титровании. Как самостоятельный титрант это вещество не используют. Дихромат калия находит применение как самостоятельно (титрант), так и для стандартизации раствора тиосульфата натрия.

В качестве первичных стандартных веществ используют соединения, состав которых строго соответствует химической формуле. Эти вещества должны выпускаться промышленностью в чистом виде (квалификация не ниже «ч.д.а.») либо легко подвергаться очистке. Они также должны быть устойчивыми при обычных условиях. Желательно, чтобы такое вещество было безводным и нелетучим (хотя можно использовать и кристаллогидраты, если они устойчивы). Молярная масса такого вещества должна быть как можно больше (меньше будет погрешность при измерении массы навески).

Вторичным стандартным веществом называют растворы веществ, способных реагировать с титрантом, концентрация растворенного вещества в которых установлена с помощью первичного стандартного вещества. Например, раствор NaOH, который был стандартизирован при помощи гидрофталата калия, может быть сам использован для стандартизации раствора кислоты.

Растворы титрантов можно готовить также из фиксаналов. *Фиксаналом* (стандарт-титром) называются приготовленные и расфасованные в промышленных условиях (обычно в стеклянные ампулы) порции вещества, содержащие точно известное его количество (чаще всего 0,1 моль). Содержимое фиксанала растворяют в определенном объеме растворителя (обычно объем раствора

составляет 1 л) и получают раствор, концентрация растворенного вещества в котором известна более или менее точно (растворы титрантов, приготовленные из фиксалялов, следует подвергать стандартизации).

8.4. Расчеты, связанные с приготовлением растворов и титрованием

Еще в XVIII в. великий французский химик А. Лавуазье отмечал: «Какими бы достоверными ни были факты, какими бы ни были правильными представления, вызванные последними, они будут выражать ошибочные впечатления, если у нас не будет точных выражений для их передачи».

Действительно, умение проводить необходимые расчеты является принципиально важным для химика-аналитика. В случае неправильных расчетов, в том числе и из-за неверной трактовки тех или иных понятий, результаты анализа утрачивают всякий смысл.

8.4.1. Расчеты, связанные с приготовлением растворов

Согласно современным представлениям, количественный состав раствора можно описывать с помощью как безразмерных величин, так и величин, имеющих размерность. Безразмерные величины обычно называют *долями*. Известны три вида долей: массовая (ω), объемная (φ) и молярная (χ).

Массовой долей вещества в растворе называют отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p} \quad (8.1)$$

Объемная доля вещества в растворе представляет собой отношение объема растворенного вещества к сумме объемов всех веществ, участвующих в образовании раствора (до их смешивания):

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{\sum V} \quad (8.2)$$

Молярная доля вещества в растворе — это отношение количества растворенного вещества к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\sum n} \quad (8.3)$$

Из всех видов долей в аналитической химии чаще всего используется массовая доля. Объемную долю обычно применяют для растворов газообразных веществ и жидкостей (в фармации — для растворов этилового спирта).

Численные значения долей выражаются в долях единицы и находятся в пределах от 0 (чистый растворитель) до 1 (чистое вещество).

Как известно, сотая часть единицы называется процентом (%). Процент — это не единица измерения, а всего лишь синоним понятия «одна сотая». Например, если массовая доля NaOH в некотором растворе равна 0,05, то вместо пяти сотых можно использовать величину 5 %. Проценты не бывают массовыми, объемными или молярными: они могут лишь быть рассчитаны по массе, объему или количеству вещества.

К размерным величинам, используемым для описания количественного состава растворов, относят концентрацию вещества в растворе (массовую, молярную) и моляльность растворенного вещества. Если раньше концентрациями называли любые способы описания количественного состава раствора, то в наши дни это понятие стало более узким. *Концентрация* — это отношение массы или количества растворенного вещества к объему раствора. Таким образом, массовая доля — это, согласно современному подходу, уже не концентрация и называть ее «процентной концентрацией» не следует.

Массовой концентрацией называется отношение массы растворенного вещества к объему раствора. Обозначают данный вид концентрации как $\gamma(B)$, $\rho(B)$ или, чтобы не перепутать с плотностью раствора, $\rho^*(B)$:

$$\rho^*(B) = \frac{m(B)}{V_p} \quad (8.4)$$

Единицей измерения массовой концентрации является кг/м^3 или, что то же самое, г/л. Массовая концентрация, имеющая размерность г/мл, называется *титром раствора*.

Необходимо особо подчеркнуть, что в фармацевтической практике количественный состав растворов, особенно если речь идет о лекарственных средствах, обычно характеризуют с помощью так называемой массо-объемной концентрации («массо-объемных процентов»). С точки зрения современной химической терминологии, массо-объемная концентрация — это массовая концентрация вещества в растворе, выраженная в г/100 мл. Например, если в рецепте выписан 50%-й раствор анальгина:

Rp.: Sol. Analgini 50% – 1 ml,

то химик скорее всего поймет такое обозначение как раствор, в 100 г которого содержится 50 г анальгина, и будет не прав — поскольку на самом деле имеется в виду раствор, содержащий 50 г анальгина в 100 мл. Массовая доля используется для характеристики растворов лекарственных средств лишь в редких случаях и все «%» на самом деле являются вовсе не «процентами», а массовой концентрацией с нестандартной размерностью. Для того чтобы отличать «проценты, взятые по массе» и «массо-объемные проценты», первые следует обозначать как % (m/m), а вторые — как % (m/V).

Молярная концентрация — $C(B)$ — представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p} \quad (8.5)$$

Единица измерения молярной концентрации — моль/м³, но на практике обычно пользуются кратной единицей — моль/л. Вместо обозначения «моль/л» можно использовать «М» (причем слово «раствор» писать уже не нужно). Например, 0,1 М NaOH означает то же самое, что и $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л.

Понятие молярная концентрация может относиться как к молекуле или формульной единице растворенного вещества, так и к его эквиваленту (см. 8.4.2). С принципиальной точки зрения не важно, о чем идет речь: о концентрации молекул серной кислоты — $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ или «половинок молекул серной кислоты» — $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$. Молярная концентрация эквивалента вещества раньше называлась нормальной концентрацией. Кроме того, молярную концентрацию часто называют молярностью, хотя такой термин

использовать не рекомендуется (его можно перепутать с «моляльностью»).

Моляльность растворенного вещества представляет собой отношение количества этого вещества, находящегося в растворе, к массе растворителя. Обозначают моляльность как $m(\text{B})$, $b(\text{B})$, $C_m(\text{B})$:

$$C_m(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m_s} \quad (8.6)$$

Размерность моляльности — моль/кг.

Моляльность, согласно современной терминологии, не является концентрацией. Ее используют в тех случаях, когда раствор находится в неизотермических условиях. Изменение температуры влияет на объем раствора и приводит, тем самым, к изменению концентрации — моляльность же при этом остается постоянной.

Для количественной характеристики стандартных растворов обычно используют молярную концентрацию (вещества или эквивалента вещества).

Если стандартный раствор титранта применяется для проведения серийных анализов, что очень часто встречается в фармацевтической практике, то для его количественной характеристики удобно использовать *титр соответствия* (титр по определяемому веществу), который показывает массу определяемого вещества, взаимодействующего с 1 мл данного раствора титранта. Титр соответствия рассчитывается заранее для определенной концентрации вещества в стандартном растворе (см. 8.4.2). Например, титр 0,1000 М HCl по NaOH равен $4,000 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Но представим себе, что в лаборатории закончился 0,1000 М HCl и новый приготовленный раствор HCl оказался немного более концентрированным (или более разбавленным), чем исходный, например 0,1005 М. В таких случаях более удобно не пересчитывать величину титра соответствия, а ввести *поправочный коэффициент (k)*: в данном случае он будет равен 1,005.

Типичным расчетом, с которым можно встретиться при приготовлении растворов титрантов, является расчет объема (обозначим его как V_0 , мл) концентрированного раствора с массовой долей растворенного вещества $\omega(\text{B})$ и плотностью ρ (г/мл), который необходимо взять для получения раствора титранта, имеющего

объем V (л) и концентрацию растворенного вещества в растворе $c'(B)$, моль/л.

Пример 8.1. Какой объем раствора HCl с массовой долей растворенного вещества 16,5 % и плотностью 1,08 г/мл необходимо взять для получения 500 мл 0,1 М HCl?

Решение

Объем раствора HCl определим следующим образом:

$$V_0 = \frac{C \cdot V \cdot M}{\omega \cdot \rho} = \frac{0,1 \cdot 0,5 \cdot 36,5}{0,165 \cdot 1,08} = 10 \text{ мл.}$$

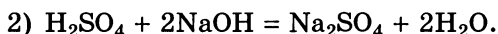
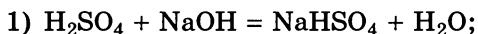
8.4.2. Расчеты, связанные с титрованием

В основе всех количественных расчетов при титриметрических методах анализа лежит следующее правило: *количество эквивалента определяемого вещества равно количеству эквивалента титранта*, т.е

$$n(f_{\text{эKB},1}B_1) = n(f_{\text{эKB},2}B_2). \quad (8.7)$$

Все остальные расчетные формулы получают в зависимости от того, что хотят рассчитать: массу или массовую долю, каким методом проводят титрование — методом отдельных навесок или методом пипетирования и, наконец, как характеризуется количественный состав стандартного раствора титранта — с помощью молярной концентрации вещества, титра раствора, титра соответствия и т.д.

Согласно IUPAC, эквивалентом называется реальная или условная частица, которая в конкретной кислотно-основной реакции эквивалентна тем или иным образом одному протону или — в конкретной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону. Таким образом, эквивалент — это не масса и не количество вещества. *Эквивалент — это частица*. Понятие «эквивалент» можно применять только к конкретной реакции. Например, нельзя говорить об эквиваленте серной кислоты вообще, можно лишь сказать, что в реакции (1) эквивалент серной кислоты равен ее молекуле, а в реакции (2) — половине молекулы:



Коэффициент, показывающий, какая часть участвующей в реакции частицы эквивалентна одному протону (при кислотно-основном взаимодействии) или одному электрону (при окислительно-восстановительном взаимодействии), называется *фактором эквивалентности* ($f_{\text{ЭКВ}}$). Величина, обратная фактору эквивалентности, называется *эквивалентным числом* (z). Так, для реакции (1) $f_{\text{ЭКВ}} = z = 1$; для реакции (2) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$, а $z = 2$.

По аналогии с понятиями «количество вещества» и «молярная масса» существуют понятия «количество эквивалента вещества» и «молярная масса эквивалента вещества». Например, в реакции (2) 1 моль молекул серной кислоты соответствует 2 моль «половинок молекул» серной кислоты ($n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль), а молярная масса эквивалента серной кислоты в этой реакции будет равна 49 г/моль ($M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль). Понятие «эквивалент» используется для облегчения расчетов, так как позволяет проводить их без использования стехиометрических коэффициентов в уравнении соответствующей реакции. Для веществ, у которых молекула (формульная единица) и эквивалент одинаковы (например, HCl или NaOH при кислотно-основном взаимодействии), лучше вообще не пользоваться понятием эквивалента.

Допустим, что нам необходимо найти массовую долю (%) вещества $\omega(\text{B})$, имеющего молярную массу $M(\text{B})$, г/моль, в некотором анализируемом объекте, имеющем массу g , г. Для титрования используется раствор с молярной концентрацией эквивалента титранта $C(f_{\text{ЭКВ,Т}}V_{\text{Т}})$, причем израсходовано $V_{\text{Т}}$, мл, этого раствора.

Массовая доля (%) вещества в анализируемом объекте равна отношению массы этого вещества, содержащейся в пробе, к массе пробы:

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{g} \cdot 100. \quad (8.8)$$

Масса определяемого вещества равна произведению количества эквивалента данного вещества, содержащегося в анализируемой пробе, и молярной массы эквивалента (которая, в свою очередь, равна произведению молярной массы вещества и фактора эквивалентности):

$$m(\text{B}) = n(f_{\text{ЭКВ}}\text{B}) \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(\text{B}). \quad (8.9)$$

Количество эквивалента определяемого вещества, согласно (8.7), будет равно количеству вещества титранта, которое равно произведению молярной концентрации эквивалента титранта в растворе и объема этого раствора, израсходованного для титрования. Размерность молярной концентрации — моль/л, объем на практике обычно выражают в мл, поэтому для удобства расчетов введем в формулу множитель 10^{-3} :

$$n(f_{\text{экв}} B) = C(f_{\text{экв}, T} B_T) \cdot V_T \cdot 10^{-3}. \quad (8.10)$$

С учетом уравнений (8.9) и (8.10) формула (8.7) будет иметь следующий вид:

$$\omega(B) = \frac{C(f_{\text{экв}, T} B_T) \cdot V_T \cdot 10^{-3} \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(B)}{g} \cdot 100. \quad (8.11)$$

С помощью формулы (8.11) можно рассчитать массовую долю вещества в анализируемом объекте в случае использования прямого титрования (либо косвенного или титрования заместителя) по методу отдельных навесок. Если анализ проводят методом обратного титрования, то вместо $C(f_{\text{экв}, T} B_T) V_T$ в формулу (8.11) подставляют разность таких произведений для двух титрантов. При проведении анализа методом пипетирования в расчетную формулу вводят множитель, называемый фактором разбавления ($V_K/V_{\text{п}}$). Он показывает, какая часть раствора, приготовленного из навески, используется для титрования (составляет аликвоту).

Если заранее рассчитана величина титра соответствия, представляющая собой произведение $C(f_{\text{экв}, T} B_T) \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(B) \cdot 10^{-3}$, то формула (8.11) будет иметь такой вид:

$$\omega(B) = \frac{T_{B_T/B} \cdot V_T}{g} \cdot 100. \quad (8.12)$$

Рассмотрим несколько примеров расчета результатов анализа в титриметрии.

Пример 8.2. Навеску массой 0,9990 г образца гидрокарбоната натрия растворили в 20 мл свежепрокипяченной охлажденной воды. Для титрования раствора потребовалось 23,50 мл 0,4970 М HCl (индикатор — метиловый оранжевый). Рассчитайте массовую долю NaHCO_3 в анализируемом образце.

Решение

В данном примере имеет место прямое титрование методом отдельных навесок. Эквивалент NaHCO_3 в реакции с HCl соответствует его формульной единице, поэтому, согласно уравнению (8.11), имеем:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,4970 \cdot 23,50 \cdot 10^{-3} \cdot 84,01 \cdot 100}{0,9990} = 98,22 \%$$

Пример 8.3. При определении содержания NaHCO_3 в растворе 5,00 мл последнего поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и добавили воду до метки. Затем 5,00 мл полученного раствора титровали из полумикробюретки раствором HCl , титр которого по NaHCO_3 равен $8,500 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массу NaHCO_3 в 100 мл анализируемого раствора, если известно, что для титрования потребовалось 3,00 мл раствора кислоты.

Решение

Определение гидрокарбоната натрия проводят методом пипетирования, причем так же, как и в предыдущем примере, используется прямое титрование. Количественный состав титранта характеризуется с помощью титра соответствия. Масса NaHCO_3 в 100 мл раствора составит:

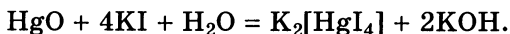
$$m = \frac{8,500 \cdot 10^{-3} \cdot 3,00 \cdot 50,0 \cdot 100}{5,00 \cdot 5,00} = 5,10 \text{ г.}$$

Пример 8.4. Навеску массой 1,9500 г образца глазной мази, содержащей HgO , поместили в делительную воронку и растворили мазевую основу в 10 мл диэтилового эфира. К образовавшейся смеси прибавили необходимое количество KI , а затем 10,00 мл 0,1045 М HCl . Для титрования избытка кислоты потребовалось 7,00 мл 0,0998 М NaOH . Рассчитайте массовую долю HgO в анализируемом образце.

Решение

Методика определения оксида ртути (II) в глазной мази сочетает в себе титрование заместителя и обратное титрование. При взаимодействии HgO и KI выделяются OH^- -ионы, которые затем

определяют обратным титрованием. Реакция между HgO и KI протекает следующим образом:

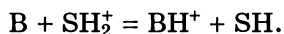
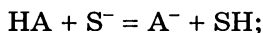
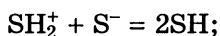


Одной частице HgO в данной реакции соответствуют две частицы OH⁻, поэтому $f_{\text{эkv}}(\text{HgO}) = 1/2$. Массовая доля HgO в образце составляет:

$$\begin{aligned}\omega(\text{HgO}) &= \frac{(10,00 \cdot 0,1045 - 7,00 \cdot 0,0998) \cdot 10^{-3} \cdot 216,6 \cdot 1/2 \cdot 100}{1,9500} = \\ &= 1,92 \%. \end{aligned}$$

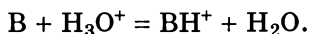
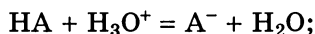
8.5. Кислотно-основное титрование в водной среде

Кислотно-основным титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании протолитических реакций:



Первая из указанных реакций имеет место при титровании сильной кислоты сильным основанием (либо наоборот), вторая — при титровании слабой кислоты сильным основанием, третья — при титровании слабого основания сильной кислотой.

Кислотно-основное титрование может проводиться как в водной среде, так и в неводных растворителях. Титрование в водном растворе основано на следующих реакциях:



Среди методов кислотно-основного титрования различают: *ацидиметрическое титрование*, при котором в качестве титранта

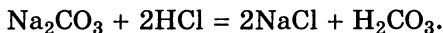
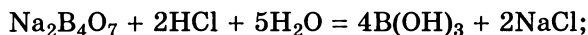
используется кислота, и *алкалиметрическое титрование*, если в роли титранта выступает основание.

Кислотно-основное титрование до сих пор иногда называют методом нейтрализации. Однако этот термин является неудачным, поскольку в конечной точке титрования (как и в точке эквивалентности) титруемый раствор не обязательно должен стать нейтральным. Кроме того, как было показано в предыдущей главе, понятие «нейтрализация» в рамках протолитической теории отсутствует как таковое, поскольку взаимодействие кислоты и основания не приводит к их превращению в соль и воду, а сопровождается образованием нового основания и новой кислоты.

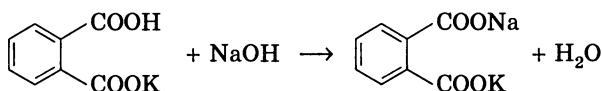
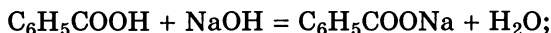
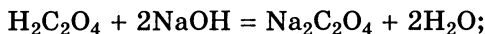
8.5.1. Титранты и стандартные вещества

В качестве титрантов при кислотно-основном титровании чаще всего используют HCl (в ацидиметрии) и NaOH (в алкалиметрии). Реже применяют другие сильные кислоты, например H₂SO₄, и сильные основания (щелочи), например KOH. Стандартные растворы таких веществ являются вторичными.

Первичными стандартными веществами для растворов кислот являются соединения, обладающие основными свойствами, например декагидрат тетрабората натрия (бура), карбонат натрия, который можно получить при прокаливании гидрокарбоната или оксалата натрия, и др.:



Первичными стандартными веществами для растворов оснований являются вещества, проявляющие кислотные свойства — дигидрат щавелевой кислоты, бензойная кислота, гидрофталат калия:



Стандартизацию растворов титрантов можно проводить также с помощью вторичных стандартных веществ. Например, раствор HCl , стандартизированный по какому-нибудь первичному стандартному веществу, может быть использован в качестве вторичного стандартного вещества для растворов оснований.

Пример 8.5. Для титрования навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 0,8990 г было израсходовано 23,50 мл раствора HCl . Рассчитайте молярную концентрацию HCl в данном растворе и его титр по КОН.

Решение

Молярная концентрация HCl в растворе равна отношению $n(\text{HCl})$ в растворе, израсходованном для титрования, к объему этого раствора. Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в реакции с HCl равен $1/2$, поэтому $n(\text{HCl}) = n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$. Количество вещества $1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в свою очередь, равно отношению массы навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ к $M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$. С учетом всего, перечисленного выше, имеем:

$$C(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,8990 \cdot 10^3}{381,37 \cdot 23,50} = 0,1003 \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{HCl/КОН}} = 0,1003 \cdot 56,11 \cdot 10^{-3} = 5,628 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

Стандартные растворы HCl и H_2SO_4 устойчивы при хранении: их хранят при обычных условиях в закрытой посуде. Растворы щелочей поглощают CO_2 из воздуха, поэтому их следует хранить в плотно укупоренной таре. Для предотвращения взаимодействия щелочи и CO_2 растворы защищают с помощью трубки, заполненной оксидом кальция или натронной известью. Исходный образец щелочи, например NaOH , может содержать некоторое количество карбоната в качестве примеси. Для того чтобы получить раствор, свободный от этой примеси, поступают следующим образом: в свежeproкипяченной воде растворяют определенную навеску NaOH — так, чтобы образовался концентрированный раствор этого вещества. Полученный раствор оставляют на некоторое время в плотно укупоренной посуде. Карбонат натрия плохо растворим в концентрированном растворе NaOH и выпадает из него в виде осадка. Через некоторое время прозрачный раствор

сливают с осадка и разбавляют до необходимой концентрации свежeproкипяченной водой.

Растворы щелочей, особенно концентрированные, не рекомендуется хранить в стеклянной посуде.

8.5.2. Обнаружение конечной точки титрования.

Кислотно-основные индикаторы

Обнаружение конечной точки титрования в химических титриметрических методах анализа проводят с помощью индикаторов.

Индикатором (лат. indicator — указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Если индикатор выбран правильно, то изменение его окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи нее.

Первым, кто описал использование экстрактов некоторых растений для обнаружения кислоты или щелочи, был Р. Бойль (1664). Применение индикаторов для обнаружения конечной точки кислотно-основного титрования началось с 60-х гг. XVIII в. В XIX в. в титриметрии стали использоваться синтетические индикаторы. Фенолфталеин предложил в качестве индикатора в 1877 г. Е. Лук, а метиловый оранжевый — в 1879 г. Г. Лунге. Первый окислительно-восстановительный индикатор (дифениламин) был введен в практику титриметрии в 1925 г., первый адсорбционный индикатор (флуоресцеин) — в 1923 г. Еще позднее появились металлохромные индикаторы (мурексид, эриохром черный Т и др.).

В зависимости от характера процесса, вызывающего изменение свойств индикаторов, последние бывают: кислотно-основными, окислительно-восстановительными (см. гл. 15), металлоиндикаторами (см. гл. 10), осадительными и адсорбционными (см. гл. 13). В данной главе мы подробно остановимся лишь на кислотно-основных индикаторах. Известны вещества, которые могут использоваться в качестве индикаторов различного типа. Например, флуоресцеин является флуоресцентным кислотно-основным и адсорбционным индикатором, метиловый оранжевый — кислотно-основным и окислительно-восстановительным и т.д.

Как правило, индикаторы в небольшом количестве добавляют к анализируемому раствору. Такие индикаторы называют *внутренними*. Иногда, наоборот, в процессе титрования каплю титруе-

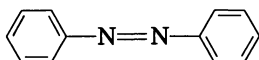
мого раствора добавляют к индикатору. В этом случае индикатор называется *внешним*. Примером внешнего индикатора может служить иодид-крахмальная бумага, используемая в качестве индикатора в нитритометрии.

В зависимости от характера изменения своих свойств индикаторы могут быть обратимыми и необратимыми. Например, при использовании метилового оранжевого в качестве кислотно-основного индикатора его окраска изменяется обратимо: при подкислении она становится красной, при подщелачивании — желтой. Если же метиловый оранжевый используется в качестве индикатора в броматометрии, то при взаимодействии этого вещества с избытком окислителя окраска исчезает необратимо. Большинство применяемых в анализе индикаторов являются обратимыми. Необратимость изменения свойств — нежелательная характеристика индикатора.

В зависимости от числа окрашенных форм индикаторы могут быть двухцветными или одноцветными. Примером первых может служить метиловый оранжевый, вторых — фенолфталеин.

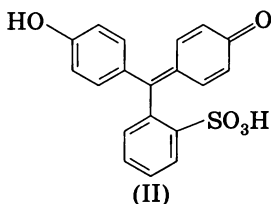
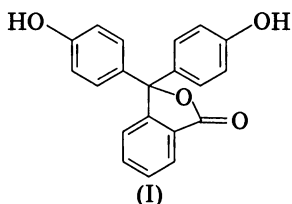
Кисотно-основные индикаторы — это слабые органические кислоты или основания, кислотная (протонированная) и основная формы которых отличаются по окраске или флуоресценции, т.е. это вещества, окраска или флуоресценция которых зависит от величины pH.

В качестве кислотно-основных индикаторов наиболее широко используются азосоединения, фталеины и сульфофталеины. В основе строения большинства азоиндикаторов лежит структура азобензола:



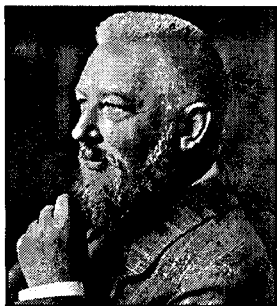
Представителями азоиндикаторов являются метиловый оранжевый, метиловый красный, тропеолины и др.

Фталеиновые индикаторы представляют собой различные производные структуры (I), а сульфофталеиновые — структуры (II):



К представителям первых относятся фенолфталеин и тимолфталеин, вторых — феноловый красный, тимоловый синий и различные галогенсодержащие соединения: бромфеноловый синий, бромтимоловый синий, бромкрезоловый пурпурный, бромкрезоловый зеленый и др.

Первая теория, объясняющая механизм действия кислотно-основных индикаторов, была предложена в 1894 г. В. Оствальдом. Согласно данной теории, если индикатор представляет собой кислоту, то в кислой среде его окраска будет соответствовать окраске недиссоциированной формы. У некоторых индикаторов, например фенолфталеина, окрашенной является ионная форма, а недиссоциированная форма — бесцветна.



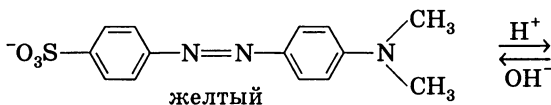
Оствальд (Ostwald) Вильгельм Фридрих
(1853–1932)

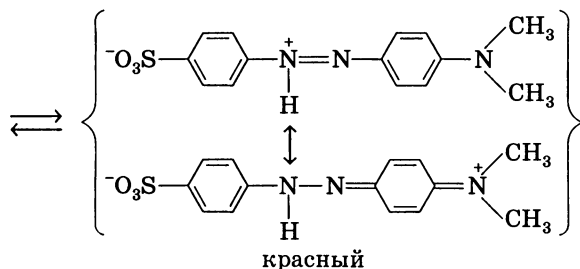
Немецкий физикохимик и философ. Родился в Риге. В 1875 г. окончил Дерптский университет. Работал в Дерптском университете, Рижском политехническом училище и Лейпцигском университете (где основал первую в мире кафедру физической химии). Автор фундаментальных трудов по теории растворов электролитов, кинетике и катализу.

В 1909 г. получил Нобелевскую премию по химии «в знак признания его работ по катализу, а также по изучению условий химического равновесия и скорости химических реакций».

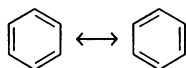
Рассмотрим, как происходит изменение окраски метилового оранжевого — двухцветного индикатора, относящегося к азосоединениям. Основная форма этого индикатора окрашена в желтый цвет, а кислотная (протонированная) — в красный. Полоса поглощения протонированной формы сдвинута в сторону больших длин волн (батохромно), а кроме того, протонированная форма более интенсивно поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона, чем непротонированная.

В растворе метилового оранжевого имеют место следующие протолитические равновесия:





У протонированной формы степень делокализации электронной плотности выше, а потому меньше разность энергий основного и возбужденного состояний. По этой причине кислотная форма поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона с большей длиной волны (меньшей энергией), чем основная. То, что степень делокализации электронной плотности в протонированной форме метилового оранжевого действительно выше, можно показать следующим образом. Одним из способов графического описания сопряженных систем являются резонансные структуры. Например, молекулу бензола можно представить так:



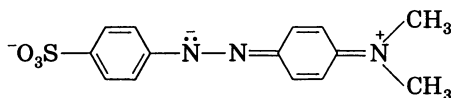
Здесь необходимо сделать небольшое отступление и специально подчеркнуть, что резонансные структуры не являются реальными соединениями, а существуют лишь в нашем сознании. Резонансная стрелка (\leftrightarrow) имеет совершенно иной смысл, чем знак равновесия (\rightleftharpoons). Она показывает, что реальная молекула бензола представляет собой нечто среднее между двумя предложенными для нее резонансными структурами. Описание сопряженной системы с помощью резонансных структур похоже на характеристику внешности человека путем описания внешности его родителей. Выражение: «мама \leftrightarrow папа» означает всего лишь то, что человек чем-то похож на свою мать, а чем-то — на отца. Ни о каком «равновесии» здесь речь не идет.

Чем больше устойчивых резонансных структур можно указать для молекулы, тем выше степень делокализации электронной плотности. Резонансные структуры, в которых происходит разделение зарядов, являются неустойчивыми и их не принима-

ют во внимание. Например, при описании молекулы бензола не учитывают резонансные структуры такого типа:

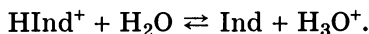


Для протонированной формы метилового оранжевого можно предложить две резонансные структуры (что мы и сделали выше), а для его непротонированной формы — только одну. В «хиноидной» резонансной структуре будет иметь место разделение зарядов, а потому она окажется неустойчивой:



Изменение окраски метилового оранжевого и любых других кислотно-основных индикаторов происходит не одномоментно, а в определенном интервале рН, называемом *интервалом перехода окраски индикатора*.

Равновесие между кислотной и основной формами метилового оранжевого можно описать следующим образом:



Константа, характеризующая данное равновесие, будет представлять собой константу кислотности метилового оранжевого:

$$K_a = \frac{[\text{Ind}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}^+]}. \quad (8.13)$$

Из уравнения (8.13) следует:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}^+]}{[\text{Ind}]}. \quad (8.14)$$

В среднем человеческий глаз замечает изменение окраски, когда концентрация одной окрашенной формы становится в 10 раз больше, чем другой. Так, при условии, что $[\text{HInd}^+]/[\text{Ind}] \geq 10$, окраска раствора индикатора будет соответствовать окраске кислотной формы. Если $[\text{Ind}]/[\text{HInd}^+] \geq 10$, то его окраска будет обусловлена основной формой. Переход окраски двухцветного ин-

дикатора будет происходить в интервале $10 \leq ([\text{HInd}^+]/[\text{Ind}]) \leq 0,1$. Если подставить данные величины в уравнение (8.14) и прологарифмировать полученное выражение, то уравнение, связывающее интервал перехода окраски индикатора и его pK_a , будет выглядеть следующим образом:

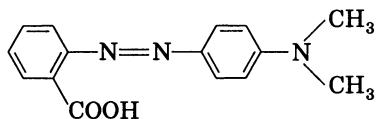
$$pH_{\text{перехода}} = pK_a \pm 1. \quad (8.15)$$

Границы интервала $pK_a \pm 1$ соблюдаются лишь в том случае, если интенсивность окраски обеих форм одинакова. В действительности это обычно не так. У метилового оранжевого $pK_a = 3,36$, а интервал перехода окраски таков: 3,1–4,6. Это объясняется тем, что протонированная форма имеет больший молярный коэффициент светопоглощения и для того, чтобы окраска раствора индикатора соответствовала окраске кислотной формы, достаточно, чтобы ее концентрация превышала концентрацию основной формы не в 10, а приблизительно в 2 раза.

Значение pH , при котором заканчивают титрование с тем или иным индикатором, называется *показателем титрования* (для данного индикатора) — pT . Величина показателя титрования находится примерно в середине интервала перехода окраски индикатора: например, у метилового оранжевого $pT \approx 4$.

Интервал перехода окраски индикаторов зависит от температуры, ионной силы, а также присутствия в растворе посторонних веществ (например, этанола), влияющих на кислотно-основные свойства индикатора. У метилового оранжевого и других двухцветных индикаторов интервал перехода не зависит от концентрации индикатора в растворе.

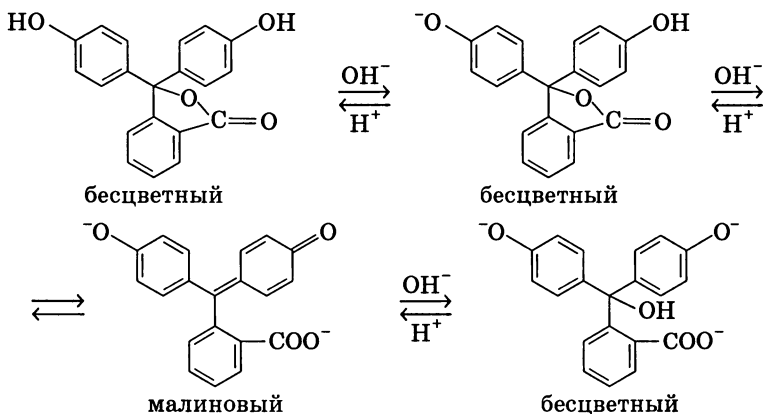
Широко используемым индикатором из группы азосоединений является метиловый красный:



Интервал перехода окраски этого индикатора от красной к желтой находится в области $pH = 4,4-6,2$; $pK_a = 5,0$.

Фталеиновые индикаторы (фенолфталеин и тимолфталеин) относятся к одноцветным индикаторам. В водном растворе

фенолфталеина имеют место следующие протолитические равновесия:



Лактонная форма фенолфталеина не имеет окраски, однако дианион окрашен в малиновый цвет, что связано со значительной степенью делокализации электронов в дианионе. В сильнощелочной среде образуется трианион фенолфталеина (карбинольная форма), при этом его раствор вновь становится бесцветным. При ионной силе 0,2: $pK_{a,1} = 8,83$; $pK_{a,2} = 9,32$; $pK_{a,3} = 11,73$.

При более детальном рассмотрении схемы ионизации фенолфталеина следует учесть, что в сильнокислой среде образуется окрашенный в оранжевый цвет катион данного индикатора. Некоторое количество дианиона фенолфталеина может существовать в виде лактона с двумя ионизированными фенольными гидроксильными группами и менее 1 % моноаниона — в виде частицы с ионизированной карбоксильной группой.

Интервал перехода окраски фенолфталеина и других одноцветных индикаторов зависит от их концентрации в растворе, что является недостатком таких индикаторов. Пусть общая концентрация фенолфталеина в растворе равна C . Человеческий глаз начинает замечать появление окраски индикатора при некоторой минимальной концентрации его окрашенной формы, которую мы обозначим как $[\text{Ind}^-]_{\text{min}}$. Константа кислотности фенолфталеина ($K_{a,2}$) описывается следующим выражением:

$$K_{a,2} = \frac{[\text{HInd}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{Ind}^-]} \quad (8.16)$$

Из уравнения (8.16) следует, что значение рН, при котором станет заметным появление окраски, будет таким:

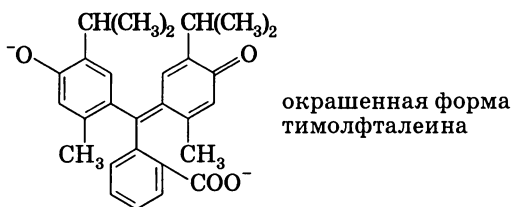
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}^{2-}]_{\min}} = \\ &= \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{C - [\text{HInd}^{2-}]_{\min}}{[\text{HInd}^{2-}]_{\min}}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

С учетом того, что $C \gg [\text{HInd}^{2-}]_{\min}$, выражение (8.17) примет следующий вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} + \lg[\text{HInd}^{2-}]_{\min} - \lg C. \quad (8.18)$$

Появление малиновой окраски у фенолфталеина происходит в интервале $\text{pH} = 8,2-9,8$; $\text{pT} \approx 9$.

У другого фталеинового индикатора — тимолфталеина — лактонная форма также бесцветна, а дианион окрашен в синий цвет. Появление окраски происходит в более щелочной области, чем у фенолфталеина (9,3–10,5):



В сильнощелочной среде тимолфталеин — так же, как и фенолфталеин — переходит в бесцветную карбинольную форму.

Большинство представителей сульфопфталеиновых индикаторов имеют три окрашенные формы: кислотную, моно- и дианион. Превращение моноаниона в дианион связано с ионизацией фенольного гидроксила и сопровождается очень контрастным изменением окраски, особенно у галогенсодержащих сульфопфталеиновых индикаторов. Моноанионы сульфопфталеинов — желтые, а дианионы — красные, малиновые, синие и т.д.

Простейшим сульфопфталеиновым красителем является феноловый красный (фенолсульфопфталеин). Изменение окраски этого индикатора, связанное с ионизацией фенольного гидроксила

Из уравнения (8.16) следует, что значение рН, при котором станет заметным появление окраски, будет таким:

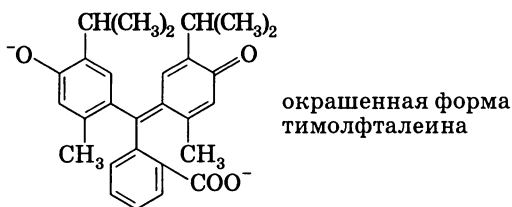
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}^{2-}]_{\min}} = \\ &= \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{C - [\text{HInd}^{2-}]_{\min}}{[\text{HInd}^{2-}]_{\min}}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

С учетом того, что $C \gg [\text{HInd}^{2-}]_{\min}$, выражение (8.17) примет следующий вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} + \lg[\text{HInd}^{2-}]_{\min} - \lg C. \quad (8.18)$$

Появление малиновой окраски у фенолфталеина происходит в интервале $\text{pH} = 8,2-9,8$; $\text{pT} \approx 9$.

У другого фталеинового индикатора — тимолфталеина — лактонная форма также бесцветна, а дианион окрашен в синий цвет. Появление окраски происходит в более щелочной области, чем у фенолфталеина (9,3–10,5):



В сильнощелочной среде тимолфталеин — так же, как и фенолфталеин — переходит в бесцветную карбинольную форму.

Большинство представителей сульфопфталеиновых индикаторов имеют три окрашенные формы: кислотную, моно- и дианион. Превращение моноаниона в дианион связано с ионизацией фенольного гидроксила и сопровождается очень контрастным изменением окраски, особенно у галогенсодержащих сульфопфталеиновых индикаторов. Моноанионы сульфопфталеинов — желтые, а дианионы — красные, малиновые, синие и т.д.

Простейшим сульфопфталеиновым красителем является феноловый красный (фенолсульфопфталеин). Изменение окраски этого индикатора, связанное с ионизацией фенольного гидроксила

который необходимо добавить для достижения точки эквивалентности:

$$f = \frac{V_{\text{Тдоб}}}{V_{\text{Тэкв}}}. \quad (8.19)$$

Если концентрации титруемого вещества и титранта в растворе одинаковы, то степень оттитрованности равна отношению добавленного объема титранта к начальному объему раствора титруемого вещества:

$$f = \frac{V_{\text{Тдоб}}}{V_0}. \quad (8.20)$$

В случае кривых титрования для кислотно-основного титрования по оси ординат откладывают значение рН раствора. В принципе, вместо рН можно использовать концентрацию H_3O^+ , однако это неудобно, так как она изменяется в широких пределах.

На любой кривой титрования можно условно выделить 4 участка: исходная точка; участок до скачка титрования; скачок титрования, включая точку эквивалентности; участок после скачка титрования. *Скачком титрования* называется участок кривой титрования, соответствующий резкому изменению свойств системы (в случае кислотно-основного титрования — резкому изменению рН) вблизи точки эквивалентности (обычно в интервале значений степени оттитрованности 0,999–1,001).

В зависимости от природы определяемого вещества и титранта различают 4 основных случая кислотно-основного титрования и, соответственно, 4 типа кривых титрования: титрование сильной кислоты сильным основанием; титрование сильного основания сильной кислотой; титрование слабой кислоты сильным основанием; титрование слабого основания сильной кислотой. Теоретически можно представить себе и титрование слабой кислоты слабым основанием или титрование слабого основания слабой кислотой, но на практике такие приемы не используются.

Титрование сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой. В качестве примера рассмотрим кривую титрования 0,10 М НСl при использовании в качестве титранта 0,10 М NaOH. Расчеты, необходимые для построения кривой титрования, удобно представить в виде таблицы (табл. 8.1). Для того чтобы показать, что такое степень оттитрованности,

который необходимо добавить для достижения точки эквивалентности:

$$f = \frac{V_{\text{Тдоб}}}{V_{\text{Тэкв}}}. \quad (8.19)$$

Если концентрации титруемого вещества и титранта в растворе одинаковы, то степень оттитрованности равна отношению добавленного объема титранта к начальному объему раствора титруемого вещества:

$$f = \frac{V_{\text{Тдоб}}}{V_0}. \quad (8.20)$$

В случае кривых титрования для кислотно-основного титрования по оси ординат откладывают значение рН раствора. В принципе, вместо рН можно использовать концентрацию H_3O^+ , однако это неудобно, так как она изменяется в широких пределах.

На любой кривой титрования можно условно выделить 4 участка: исходная точка; участок до скачка титрования; скачок титрования, включая точку эквивалентности; участок после скачка титрования. *Скачком титрования* называется участок кривой титрования, соответствующий резкому изменению свойств системы (в случае кислотно-основного титрования — резкому изменению рН) вблизи точки эквивалентности (обычно в интервале значений степени оттитрованности 0,999–1,001).

В зависимости от природы определяемого вещества и титранта различают 4 основных случая кислотно-основного титрования и, соответственно, 4 типа кривых титрования: титрование сильной кислоты сильным основанием; титрование сильного основания сильной кислотой; титрование слабой кислоты сильным основанием; титрование слабого основания сильной кислотой. Теоретически можно представить себе и титрование слабой кислоты слабым основанием или титрование слабого основания слабой кислотой, но на практике такие приемы не используются.

Титрование сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой. В качестве примера рассмотрим кривую титрования 0,10 М НСl при использовании в качестве титранта 0,10 М NaOH. Расчеты, необходимые для построения кривой титрования, удобно представить в виде таблицы (табл. 8.1). Для того чтобы показать, что такое степень оттитрованности,

в данной таблице приведены значения объемов добавляемого титранта. Исходный объем раствора титруемого вещества составляет 100,0 мл. При построении кривых титрования мы не будем учитывать влияние ионной силы раствора. Полученная кривая титрования представлена на рис. 8.3. На этом же рисунке показана и кривая титрования 0,10 М NaOH 0,10 М раствором HCl. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой симметричны друг другу. Точка эквивалентности для них совпадает с точкой нейтральности.

Таблица 8.1

Расчеты для построения кривой титрования
0,10 М HCl 0,10 М раствором NaOH

V_T , мл	f	Формула для расчета pH	pH	pH*
0	0	$\text{pH} = -\lg C_0$	1,00	1,00
50,0	0,500	$\text{pH} = -\lg \left(C_0 \cdot \frac{1-f}{1+f} \right)$	1,48	1,30
90,0	0,900	Аналогично	2,28	2,00
99,0	0,990	Аналогично	3,30	3,00
99,9	0,999	Аналогично	4,30	4,00
100,0	1,000	$\text{pH} = 1/2\text{p}K_W$	7,00	7,00
100,1	1,001	$\text{pH} = \text{p}K_W + \lg \left(C_T \frac{f-1}{f+1} \right)$	9,70	10,0
101,0	1,010	Аналогично	10,7	11,0
110,0	1,100	Аналогично	11,7	12,0
150,0	1,500	Аналогично	12,3	12,7

Примечание. pH* — значения pH, полученные без учета разбавления раствора в процессе титрования.

Титрование слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой. Рассмотрим кривую титрования 0,10 М HCOOH при использовании в качестве титранта 0,10 М NaOH. Расчеты, необходимые для построения кривой титрования, представлены в табл. 8.2, а сама кривая — на рис. 8.4. На этом же рисунке приведена кривая титрования слабого основания

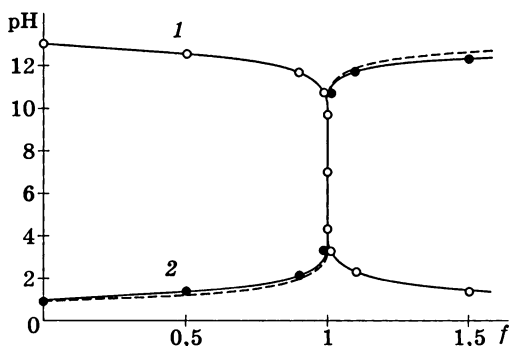


Рис. 8.3. Кривые титрования 0,10 М NaOH 0,10 М раствором HCl (1) и 0,10 М HCl 0,10 М раствором NaOH (2); пунктиром обозначена кривая титрования HCl раствором NaOH, рассчитанная без учета разбавления растворов

(NH_3 $pK_{\text{BH}^+} = 9,24$) сильной кислотой, которая строится аналогично. В исходной точке pH определяется слабым основанием (NH_3), затем до точки эквивалентности — буферной смесью ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$), в точке эквивалентности — слабой кислотой (NH_4^+), после точки эквивалентности — сильной кислотой (так же, как и в случае титрования сильного основания сильной кислотой). Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой несимметричны относительно точки эквивалентности. Величина скачка титрования в данном случае меньше, чем для рассмотренных выше кривых титрования сильной кислоты и сильного основания. Участок, соответствующий значению f примерно от 0,10 до 0,90, представляет собой буферную область ($\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$). В точке, для которой $f = 0,5$, а $\text{pH} = \text{p}K_a$, буферная емкость системы максимальна.

На рисунке показаны также области перехода окраски метилового оранжевого (МО) и фенолфталеина (Ф). Метилловый оранжевый неприемлем в качестве индикатора при титровании HCOOH (при pH 4 будет оттитровано лишь чуть больше половины муравьиной кислоты, находящейся в растворе), но подходит для NH_3 , в то время как фенолфталеин можно использовать при титровании HCOOH , но нельзя в случае NH_3 . Таким образом, индикаторы, переход окраски у которых происходит в слабокислой среде, нельзя использовать для обнаружения конечной точки при титро-

вании слабых кислот, а индикаторы, у которых интервал перехода окраски находится в слабощелочной среде — при титровании слабых оснований.

Таблица 8.2

Расчеты для построения кривой титрования 0,10 М НСООН ($pK_a = 3,75$) 0,10 М раствором NaOH

f	Компонент, определяющий pH	Формула для расчета pH	pH
0	Слабая кислота НСООН	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_0)$	2,38
0,100	Буферная смесь НСООН/НСОO ⁻	$pH = pK_a + \lg \frac{f}{1-f}$	2,80
0,500	То же	Аналогично	3,75
0,900	»	Аналогично	4,74
0,990	»	Аналогично	5,75
1,00	Слабое основание НСОO ⁻	$pH = \frac{1}{2} \left(pK_w + pK_a + \lg \frac{C_0}{1+f} \right)$	8,22
1,01	Сильное основание ОН ⁻	$pH = pK_w + \lg \left(C_T \frac{f-1}{f+1} \right)$ см. табл. 8.1	10,7
1,10	То же	Аналогично	11,7
1,50	»	Аналогично	12,3

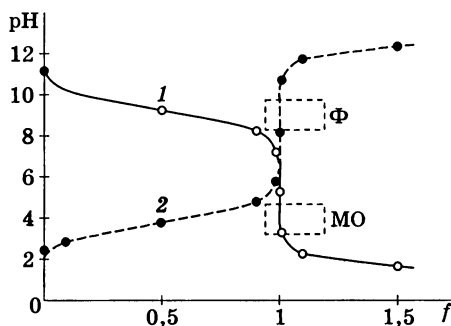


Рис. 8.4. Кривые титрования слабого основания (0,10 М NH₃; $pK_{BH^+} = 9,24$) сильной кислотой (1) и слабой кислоты (0,10 М НСООН; $pK_a = 3,75$) сильным основанием (2)

Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований, а также смесей кислот или смесей оснований. Представим себе, что мы титруем двухосновную кислоту H_2A , превращение которой в HA^- характеризуется константой $K_{a,1}$ (8.21), а превращение HA^- в A^{2-} — константой $K_{a,2}$ (8.22):

$$K_{a,1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}; \quad (8.21)$$

$$K_{a,2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}. \quad (8.22)$$

Определим, при каком соотношении данных констант H_2A можно оттитровать вначале до HA^- , а затем до A^{2-} , т.е. получить кривую титрования с двумя отчетливыми скачками титрования. Допустим, что нас удовлетворяет погрешность титрования H_2A по первой ступени менее 1 %, иначе говоря, к концу титрования степень превращения H_2A в HA^- должна составить более 99 %, а HA^- в A^{2-} — менее 1 %:

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{K_{a,1}}{[H_3O^+]} \geq 99; \quad (8.23)$$

$$\frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a,2}} \geq 99. \quad (8.24)$$

После умножения (8.23) на (8.24) и сокращения $[H_3O^+]$ получаем:

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} \geq 10^4. \quad (8.25)$$

Таким образом, чтобы оттитровать двухосновную кислоту по первой ступени с погрешностью менее 1 %, необходимо, чтобы константы кислотности по первой и второй ступени отличались на 4 порядка и более. При допустимой погрешности 0,1 % константы должны отличаться минимум на 6 порядков и т.д. Например, фосфорную кислоту можно оттитровать по первой ступени с погрешностью менее 1 %, так как $pK_{a,1} = 2,12$, а $pK_{a,2} = 7,21$, в то время как для щавелевой кислоты ($pK_{a,1} = 1,25$ и $pK_{a,2} = 4,27$) это сделать невозможно.

Закономерности, характерные для многоосновных кислот, остаются справедливыми и для многокислотных оснований, а также для смесей кислот или смесей оснований. В качестве примера рассмотрим титрование раствора, содержащего двухкислотное основание карбонат-ион (например, 0,10 М Na_2CO_3). Расчет pH для основных точек кривой титрования приведен в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Расчеты для построения кривой титрования
0,10 М Na_2CO_3 0,10 М раствором HCl

f	Компонент, определяющий pH	Формула для расчета pH ($pK_{a,1} = 6,35$; $pK_{a,2} = 10,32$)	pH
0	Слабое основание CO_3^{2-}	$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_w + pK_{a,2} + \lg C_0)$	11,7
0,50	Буферная смесь $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{pH} = pK_{a,2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = pK_{a,2} + \lg \frac{1-f}{f}$	10,4
0,90	То же	Аналогично	9,37
0,95	»	Аналогично	9,04
1,00	Амфолит HCO_3^-	$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a,1} + pK_{a,2})$	8,34
1,05	Буферная смесь $\text{H}_2\text{CO}_3^* / \text{HCO}_3^-$	$\text{pH} = pK_{a,1} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = pK_{a,1} + \lg \frac{2-f}{f-1}$	7,63
1,50	То же	Аналогично	6,35
1,90	»	Аналогично	5,40
1,99	»	Аналогично	4,45
2,00	Слабая кислота H_2CO_3^*	$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(pK_{a,1} + \lg \frac{C_0}{1+f} \right)$	3,91
2,01	Сильная кислота	$\text{pH} = -\lg \left(C_T \cdot \frac{f-2}{1+f} \right)$	3,48
2,10	То же	Аналогично	2,48

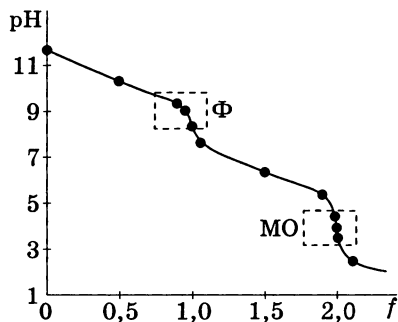


Рис. 8.5. Кривая титрования 0,10 М Na_2CO_3 0,10 М раствором HCl

Кривая титрования 0,10 М Na_2CO_3 0,10 М раствором HCl приведена на рис. 8.5. На этой кривой имеются два скачка титрования, причем первый из них можно обнаружить с помощью фенолфталеина, а второй — метилового оранжевого.

8.5.4. Факторы, влияющие на величину скачка титрования

На величину скачка титрования при кислотно-основном титровании влияют следующие параметры: концентрация титруемого вещества и титранта, сила титруемой кислоты или основания, температура, а также ионная сила раствора.

При уменьшении концентрации титруемого вещества и титранта величина скачка титрования уменьшается (рис. 8.6), по-

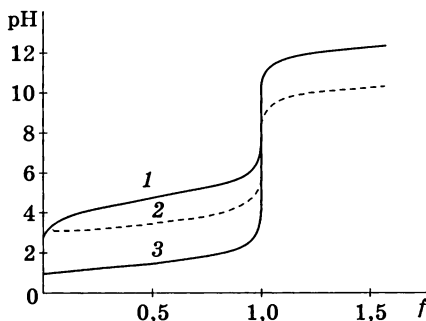


Рис. 8.6. Кривые титрования 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH (1); 0,001 М HCl 0,001 М раствором NaOH (2); 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH (3)

этому титриметрический метод нельзя использовать для определения веществ в сильно разбавленных растворах. Величина скачка титрования также становится меньше при уменьшении силы титруемой кислоты или основания (рис. 8.6). Прямое титрование таких слабых кислот, как H_3BO_3 ($pK_a = 9,24$) или NH_4^+ ($pK_a = 9,24$), в водных растворах с удовлетворительной погрешностью невозможно, а потому для их определения используют специальные приемы (см. 8.5.6).

Температура и ионная сила влияют на величину скачка титрования менее заметно, чем концентрация или сила титруемой кислоты или основания. Как было показано в предыдущей главе, при повышении температуры константа автопротолиза воды увеличивается, поэтому величина скачка кислотно-основного титрования в водном растворе уменьшается. Аналогичным образом влияет на величину скачка титрования ионная сила раствора.

8.5.5. Погрешности титрования

Методика титриметрического анализа многостадийна и погрешности могут возникать на любой ее стадии: при измерении массы навески, объема приготовленного раствора или аликвоты, при проведении титрования или обнаружении конечной точки титрования.

В зависимости от причины своего возникновения погрешности в титриметрических методах анализа, как и погрешности вообще, могут быть систематическими и случайными. Систематические погрешности, в свою очередь, могут быть положительными, если определяемое вещество все время перетитровывается, и отрицательными, если оно недотитровывается.

К появлению погрешностей в титриметрических методах анализа могут приводить: использование неверно откалиброванной посуды, неправильная техника титрования (слишком быстрое добавление титранта), неточное считывание объема титранта, израсходованного для титрования, и т.д. Одной из наиболее часто встречающихся причин возникновения систематической погрешности является несовпадение точки эквивалентности и pT индикатора. Погрешности, обусловленные данной причиной, называются *индикаторными*. Индикаторные погрешности в кис-

лотно-основном титровании удобно разделить на четыре вида: водородная, гидроксидная, кислотная и оснóвная.

Водородная индикаторная погрешность имеет место, если в растворе в конечной точке титрования присутствует избыток ионов H_3O^+ по сравнению с точкой эквивалентности. Такая погрешность может возникнуть при недотитрованности сильной кислоты (в этом случае погрешность отрицательна) либо когда сильная кислота используется в качестве титранта и добавлена в избытке (положительная погрешность). Величина водородной индикаторной погрешности может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta_{\text{H}^+} = \pm \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{исх}}} = \pm \frac{CV}{C_0V_0} = \pm \frac{10^{-pT}V}{C_0V_0}. \quad (8.26)$$

Если концентрации титруемого вещества и титранта одинаковы, то $V = 2V_0$, тогда:

$$\Delta_{\text{H}^+} = \pm \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C_0}. \quad (8.27)$$

В случае *гидроксидной индикаторной погрешности* в конечной точке титрования в растворе остается больше гидроксид-ионов, чем в точке эквивалентности. Гидроксидная погрешность может возникнуть при недотитрованности сильного основания (отрицательная погрешность) либо в том случае, когда сильное основание используется в качестве титранта и добавлено в избытке (положительная погрешность). Формула для расчета гидроксидной погрешности имеет следующий вид:

$$\Delta_{\text{OH}^-} = \pm \frac{10^{pT-pK_w} \cdot V}{C_0V_0} \approx \pm 2 \cdot \frac{10^{pT-pK_w}}{C_0}. \quad (8.28)$$

Кислотная индикаторная погрешность возникает в том случае, если в конечной точке титрования в растворе остается недотитрованная слабая кислота, а *оснóвная* — если недотитрованное слабое основание. Эти погрешности могут быть только отрицательными (если, конечно, исключить гипотетический случай использования слабой кислоты или слабого основания в качестве титранта).

Величина кислотной погрешности представляет собой не что иное, как молярную долю неоттитрованной кислоты. Как было показано в предыдущей главе (см. § 7.6), молярную долю частиц HA , а следовательно, и величину кислотной индикаторной погрешности, можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta_{\text{HA}} = -\frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}} = -\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} = -\frac{1}{1 + 10^{\text{pT} - \text{p}K_a}}. \quad (8.29)$$

Если $10^{\text{pT} - \text{p}K_a} \gg 1$, то для расчета кислотной погрешности вместо уравнения (8.29) можно использовать упрощенную формулу

$$\Delta_{\text{HA}} = -10^{\text{p}K_a - \text{pT}}. \quad (8.30)$$

Формула для расчета основной погрешности выводится аналогично и выглядит следующим образом:

$$\Delta_{\text{B}} = -\frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{BH}^+} - \text{pT}}} \quad (8.31)$$

или в упрощенном виде:

$$\Delta_{\text{B}} = -10^{\text{pT} - \text{p}K_{\text{BH}^+}}. \quad (8.32)$$

Рассмотрим пример расчета систематической индикаторной погрешности при кислотно-основном титровании.

Пример 8.6. Рассчитайте систематическую индикаторную погрешность титрования 0,1 М HCl и 0,1 М HCOOH при использовании в качестве титранта 0,1 М NaOH и индикатора метилового оранжевого ($\text{pT} = 4$).

Решение

При титровании HCl титрование заканчивается при pH меньшем, чем pH в точке эквивалентности, поэтому имеет место водородная индикаторная погрешность. Так как исходные концентрации титруемого вещества и титранта одинаковы, для расчета можно воспользоваться формулой (8.27). Так как в конечной точке титрования определяемое вещество будет недотитровано,

величина систематической индикаторной погрешности будет отрицательной:

$$\Delta_{\text{H}^+} = -2 \cdot \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,1} = -0,002 \text{ (или } -0,2 \text{ \%)}.$$

При титровании HCOOH в конечной точке титрования будет оставаться неоттитрованная слабая кислота, поэтому в данном случае будет иметь место кислотная индикаторная погрешность. Согласно (8.29),

$$\Delta_{\text{HA}} = -\frac{1}{1 + 10^{0,25}} = -0,36 \text{ (или } -36 \text{ \%)}.$$

Совершенно очевидно, что метиловый оранжевый не может быть использован для обнаружения конечной точки титрования раствора HCOOH раствором NaOH .

Даже в том случае, если систематическая индикаторная погрешность равна 0 ($\text{pH}_{\text{экв}} = \text{pT}$), все равно будет иметься случайная погрешность визуального обнаружения конечной точки титрования с помощью индикатора. Вследствие физиологических особенностей нашего зрительного анализатора pT индикатора невозможно определить абсолютно точно — это можно сделать лишь с неопределенностью примерно $\pm 0,4$ единицы pH . Величина случайной индикаторной погрешности зависит от крутизны скачка титрования: чем она больше, тем меньше случайная погрешность. Индекс крутизны скачка титрования рассчитывается по следующей формуле:

$$\eta = \left| \frac{d\text{pH}}{df} \right| \approx \left| \frac{\Delta\text{pH}}{\Delta f} \right|. \quad (8.33)$$

При титровании сильных кислот (оснований) крутизна скачка титрования будет больше, а следовательно, случайная индикаторная погрешность будет меньше, чем при титровании слабых кислот (оснований) (рис. 8.7).

Индекс крутизны скачка титрования представляет собой величину, обратную буферной емкости. Чем меньше буферная емкость, тем больше крутизна скачка титрования.

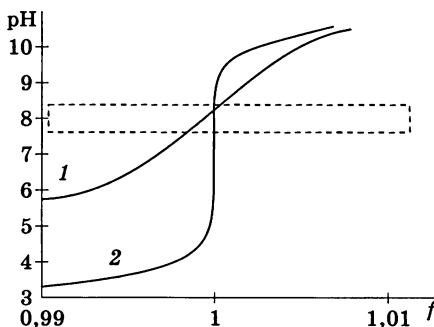


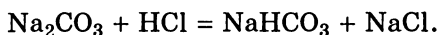
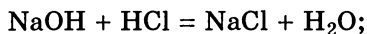
Рис. 8.7. Влияние крутизны скачка титрования на случайную индикаторную погрешность:
 1 — 0,1 М НСООН; 2 — 0,1 М НСl. В виде полосы показана область неопределенности обнаружения конечной точки титрования для индикатора, имеющего рТ 8

Для 0,1 М сильных кислот и оснований величина случайной индикаторной погрешности составляет $\pm 2 \cdot 10^{-7}$. По мере уменьшения силы кислоты (основания) и концентрации случайная погрешность увеличивается.

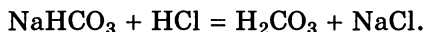
8.5.6. Некоторые случаи практического применения кислотно-основного титрования в водных растворах

Анализ смеси карбоната и гидроксида щелочного металла, карбоната и гидрокарбоната. Как было показано выше, кривая титрования карбоната щелочного металла раствором сильной кислоты имеет два скачка титрования: первый из них соответствует реакции превращения карбоната в гидрокарбонат, а второй — реакции превращения гидрокарбоната в угольную кислоту. Конечную точку титрования CO_3^{2-} до HCO_3^- можно обнаружить с помощью фенолфталеина, а конечную точку титрования HCO_3^- до H_2CO_3 — с помощью метилового оранжевого.

При титровании в присутствии фенолфталеина смеси гидроксида и карбоната щелочного металла, например NaOH и Na_2CO_3 , протекают следующие реакции:



При обнаружении конечной точки титрования с помощью метилового оранжевого реакция взаимодействия гидроксида натрия с кислотой протекает точно так же, а карбонат натрия титруется до угольной кислоты (см. рис. 8.5). Разность между объемами раствора титранта, израсходованного для титрования смеси в присутствии метилового оранжевого и фенолфталеина, будет соответствовать протеканию такой реакции:



Фактор эквивалентности NaHCO_3 в данной реакции равен 1. Если принять, что NaHCO_3 в исходной смеси не было, то массу карбоната натрия можно рассчитать следующим образом:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{MO}} - V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3). \quad (8.34)$$

Для взаимодействия с NaOH , находящимся в анализируемой пробе, будет расходоваться объем титранта, равный

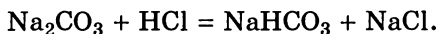
$$V_{\text{Ф}} - (V_{\text{MO}} - V_{\text{Ф}}) = 2V_{\text{Ф}} - V_{\text{MO}},$$

поэтому массу NaOH рассчитывают по следующей формуле:

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot (2V_{\text{Ф}} - V_{\text{MO}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaOH}). \quad (8.35)$$

Если на титрование смеси щелочи и карбоната с фенолфталеином и метиловым оранжевым затрачивается практически одинаковый объем титранта, то содержание карбоната в смеси очень мало. Напротив, если объемы раствора титранта, затраченные для титрования, значительно различаются, то в анализируемой смеси содержится много карбоната (если анализируемая смесь представляет собой чистый карбонат щелочного металла, то для титрования с метиловым оранжевым должно уходить в 2 раза больше титранта, чем в случае фенолфталеина).

Анализ смеси гидрокарбоната и карбоната щелочного металла титрованием ее раствором сильной кислоты в присутствии двух индикаторов основан на том же принципе, что и анализ смеси гидроксида и карбоната. При титровании смеси в присутствии фенолфталеина с титрантом взаимодействует лишь карбонат:



С метиловым оранжевым титруются как карбонат, так и гидрокарбонат. По объему раствора HCl , затраченного для титрова-

ния с фенолфталеином, можно рассчитать содержание Na_2CO_3 ($f_{\text{исв}} = 1$) в анализируемой смеси, а по разности между объемом раствора HCl , затраченным для титрования с метиловым оранжевым, и удвоенным объемом, затраченным для титрования в присутствии фенолфталеина, — содержание NaHCO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{Ф}} \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3); \quad (8.36)$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МО}} - 2V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaHCO}_3). \quad (8.37)$$

Чем больше титранта требуется для титрования с фенолфталеином, тем больше карбоната содержится в анализируемой пробе. Если при добавлении к титруемому раствору фенолфталеина последний окрашивается в слабо-розовый цвет и для его обесцвечивания требуется лишь несколько капель раствора титранта, то содержание карбоната в пробе очень мало.

Следует отметить, что существуют и другие методики определения карбоната и гидрокарбоната. Например, в одной порции анализируемого раствора определяют суммарное содержание карбоната и гидрокарбоната путем титрования кислотой в присутствии метилового оранжевого. Ко второй порции добавляют взятый в заведомом избытке точный объем стандартного раствора NaOH , затем прибавляют твердый BaCl_2 и раствор фенолфталеина, кипятят в токе воздуха, лишённого CO_2 , а после охлаждения титруют кислотой до обесцвечивания.

Пример 8.7. Рассчитайте массовую долю гидроксида и карбоната натрия в образце, если для титрования пробы массой 0,2500 г в присутствии фенолфталеина было израсходовано 20,50 мл 0,2025 М HCl , а при титровании такой же пробы в присутствии метилового оранжевого — 24,20 мл этого же раствора титранта.

Решение

Согласно уравнению (8.34), массовая доля Na_2CO_3 в анализируемой пробе будет такова:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,2025 \cdot (24,20 - 20,50) \cdot 10^{-3} \cdot 105,99 \cdot 100}{0,2500} = 31,8 \%$$

Массовая доля щелочи, согласно уравнению (8.35), составит:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{0,2025 \cdot (2 \cdot 20,50 - 24,20) \cdot 10^{-3} \cdot 40,00 \cdot 100}{0,2500} = 54,4 \%$$

Пример 8.8. Рассчитайте массовую долю Na_2CO_3 в образце гидрокарбоната натрия, если для титрования навески массой 2,0000 г в присутствии фенолфталеина было израсходовано 11,50 мл 0,1070 М HCl .

Решение

В соответствии с уравнением (8.36), массовая доля Na_2CO_3 в анализируемом образце такова:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1070 \cdot 11,50 \cdot 10^{-3} \cdot 105,99 \cdot 100}{2,000} = 6,52 \%$$

Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю и ионов аммония. Определение азота в органических соединениях по методу Кьельдаля проводят следующим образом (устройство используемого для этой цели прибора показано на рис. 8.8). Точную навеску анализируемого вещества помещают в колбу Кьельдаля и подвергают минерализации с помощью концентрированной серной кислоты, к которой добавляют K_2SO_4 и CuSO_4 (катализатор). В некоторых случаях в качестве катализатора применяют селен или HgO . Сульфат калия добавляют для повышения температуры окисления органических соединений. В процессе минерализации азот превращается в ион аммония. После окончания процесса к раствору добавляют NaOH . При этом образуется NH_3 , который затем отгоняют и поглощают раствором борной кислоты или стандартным раствором сильной кислоты (H_2SO_4 или HCl). В первом случае при взаимодействии борной кислоты с аммиаком образуется эквивалентное NH_3 количество иона $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, который затем титруют стандартным раствором HCl (титрование заместителя). Во втором случае определяют избыток сильной кислоты, не вступивший в реакцию с NH_3 , титруя раствор стандартным раствором NaOH (обратное титрование)¹.

Описанный выше метод Кьельдаля используют для анализа органических соединений, содержащих аминный азот (аминов, аминокислот и т.д.). Для определения азота в нитратах, нитритах,

¹ Рассмотренный способ определения азота в органических соединениях был предложен в 1883 г. датским химиком Йоханом Густавом Кристоффером Кьельдалем (*Kjeldahl*) (1849–1900).

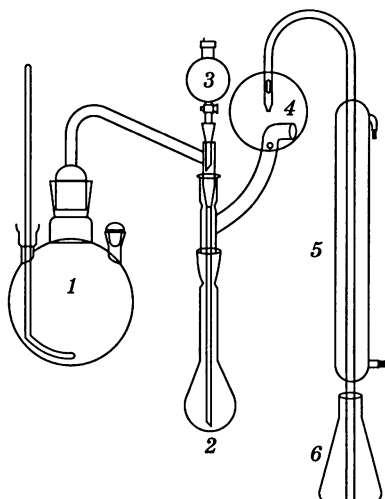
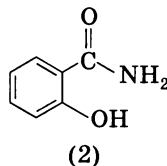
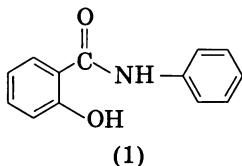


Рис. 8.8. Прибор для определения азота в органических соединениях: 1 — парообразователь; 2 — колба Кьельдаля; 3 — воронка для ввода щелочи; 4 — брызгоуловитель; 5 — холодильник; 6 — приемник

нитросоединениях и т.п. необходимо предварительное взаимодействие определяемого вещества с реагентом, восстанавливающим указанные азотсодержащие группы до иона аммония или аминокруппы.

Методику, похожую на описанную выше, можно использовать также и для веществ, которые легко гидролизуются с образованием аммиака или аминов. Такие вещества не нужно подвергать минерализации, а можно сразу проводить их щелочной гидролиз. Например, определение азота в соединении (1) требует обязательной минерализации, а для соединения (2) достаточно щелочного гидролиза:

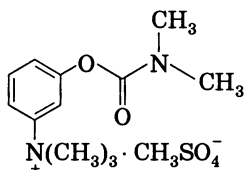


Пример 8.9. Пробу образца лекарственного средства неостигмина метилсульфата ($M = 333,4$ г/моль) массой 0,1500 г растворили в 20 мл воды и подвергли гидролизу действием гидроксида

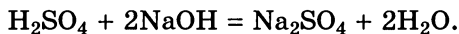
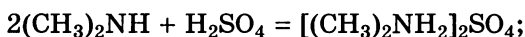
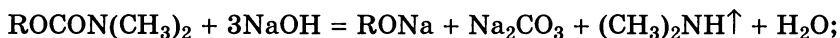
натрия. Выделившийся диметиламин собрали в 50,0 мл 0,0100 М H_2SO_4 . Избыток кислоты оттитровали 0,0200 М NaOH . Рассчитайте массовую долю неостигмина метилсульфата в анализируемом образце, если для титрования было израсходовано 27,60 мл раствора щелочи.

Решение

При щелочном гидролизе неостигмина образуется диметиламин, который затем поглощают стандартным раствором H_2SO_4 . В результате образуется соединение следующего состава:



Избыток титранта оттитровывают стандартным раствором NaOH :

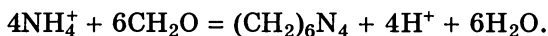


Фактор эквивалентности H_2SO_4 в реакциях с диметиламином и NaOH равен $1/2$, поэтому для расчетов удобно представить 0,0100 М H_2SO_4 как 0,0200 М $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$. Массовую долю неостигмина метилсульфата в анализируемом образце рассчитывают следующим образом:

$$\omega = \frac{0,0200 \cdot (50,0 - 27,6) \cdot 10^{-3} \cdot 333,4 \cdot 100}{0,1500} = 99,6 \%$$

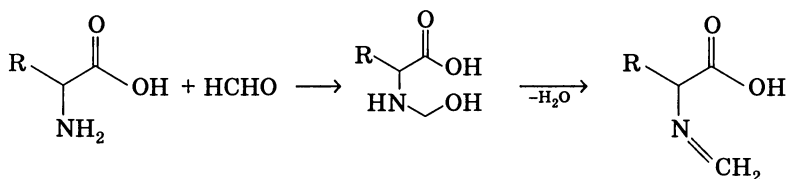
Ион аммония является достаточно слабой кислотой ($\text{p}K_a = 9,24$), поэтому прямое титриметрическое определение по катиону солей аммония при их концентрации в водном растворе порядка 0,1 моль/л невозможно. Существует ряд методик непрямого титриметрического определения иона аммония. Так, например, при формальдегидном определении проводят реакцию соли аммония

с формальдегидом. В результате этой реакции образуется гексаметилентетрамин и выделяется сильная кислота:



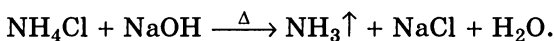
Образовавшуюся сильную кислоту, количество которой эквивалентно количеству вступившего в реакцию иона аммония, титруют стандартным раствором щелочи с фенолфталеином.

Формальдегид используется также в качестве вспомогательного реагента при так называемом формольном определении аминокислот. «Нейтральные» аминокислоты являются амфолитами. При взаимодействии с формальдегидом аминогруппа превращается в структуру, обладающую менее выраженными основными свойствами:



Полученное соединение может быть оттитровано раствором щелочи как обычная карбоновая кислота.

При определении способом обратного титрования к соли аммония добавляют взятый в заведомом избытке точный объем стандартного раствора NaOH. Раствор кипятят до полного удаления аммиака:



Избыток щелочи, не вступивший в реакцию, оттитровывают стандартным раствором сильной кислоты.

Пример 8.10. Навеску массой 0,8000 г смеси хлорида натрия и хлорида аммония растворили в 40 мл воды, добавили 40 мл раствора формальдегида, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину, и оттитровали выделившуюся кислоту 0,4950 М NaOH. Рассчитайте массовую долю хлорида аммония в смеси, если для титрования было израсходовано 19,90 мл раствора щелочи.

Решение

Массовую долю хлорида аммония мы можем рассчитать так:

$$\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,4950 \cdot 19,90 \cdot 10^{-3} \cdot 53,49 \cdot 100}{0,8000} = 65,86 \%$$

Пример 8.11. Смесь хлоридов натрия, калия и аммония растворили в 25,00 мл 0,1250 М NaOH. Для титрования непрореагировавшей щелочи после кипячения полученного раствора (для удаления NH₃) с последующим его охлаждением потребовалось 12,30 мл раствора HCl, имеющего титр по NaOH, равный $4,100 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массу NH₄Cl в анализируемой смеси.

Решение

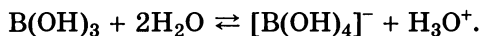
Вначале рассчитаем молярную концентрацию HCl в растворе, имеющем титр по NaOH, равный $4,100 \cdot 10^{-3}$ г/мл (это то же самое, что и 4,100 г/л):

$$C(\text{HCl}) = \frac{4,100}{40,00} = 0,1025 \text{ моль/л,}$$

откуда

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = (25,00 \cdot 0,1250 - 12,30 \cdot 0,1025) \cdot 10^{-3} \cdot 53,49 = 0,0696 \text{ г.}$$

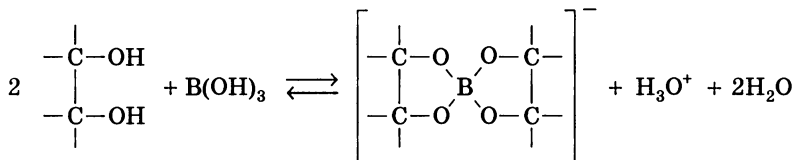
Определение борной кислоты. Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9,24$). Ее кислотные свойства нельзя объяснить в рамках теории Брэнстеда, так как они обусловлены не способностью отдавать соответствующему основанию, например молекуле воды, один из входящих в ее состав протонов, а реакцией образования гидроксокомплекса. В связи с этим в последнее время соединение, традиционно именуемое борной кислотой, рекомендуется называть гидроксидом бора — В(ОН)₃:



Молекула В(ОН)₃ в данной реакции является акцептором электронной пары, т.е. представляет собой кислоту Льюиса.

Поскольку борная кислота является очень слабой, она не может быть с удовлетворительной погрешностью непосредственно оттитрована щелочью в водном растворе. Однако борная кислота может взаимодействовать с органическими веществами, в состав которых входит α-диольная группа (глицерином, глюкозой, фруктозой, маннитом, сорбитом и др.), с образованием более

сильных, чем она, комплексных кислот (например, у маннит-борной кислоты $pK_a = 5,3$). Последние могут быть оттитрованы раствором щелочи в присутствии фенолфталеина:

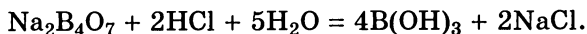
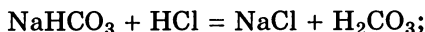


Наиболее часто применяемым на практике комплексообразователем при определении борной кислоты является глицерин, хотя по сравнению, например, с маннитом или моносахаридами это вещество является менее активным комплексообразующим реагентом. Кроме того, глицерин обладает очень высокой вязкостью и работать с ним неудобно. Глицерин, используемый в лаборатории, может также содержать примеси кислот, поэтому перед применением его необходимо нейтрализовать раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания фенолфталеина.

Пример 8.12. Для титрования 10,00 мл водного раствора, содержащего гидрокарбонат и тетраборат натрия, с метиловым оранжевым потребовалось 24,50 мл 0,1000 М HCl. Для удаления CO₂ оттитрованный раствор нагрели на водяной бане. После охлаждения к нему добавили глицерин, нейтрализованный по фенолфталеину. Для титрования полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 10,50 мл 0,1100 М NaOH. Рассчитайте массы NaHCO₃ и Na₂B₄O₇ · 10H₂O в 100 мл анализируемого раствора.

Решение

При титровании исходного раствора раствором HCl в реакцию вступают как гидрокарбонат, так и тетраборат натрия:



После удаления угольной кислоты борную кислоту переводят в глицероборную и титруют последнюю раствором щелочи: при этом 1 моль глицероборной кислоты взаимодействует с 1 моль NaOH. Поскольку из 1 моль Na₂B₄O₇ образуются 4 моль B(OH)₃, фактор эквивалентности тетрабората натрия при данном способе

определения будет равен $1/4$. Таким образом, массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, находящегося в 100 мл анализируемого раствора, можно рассчитать следующим образом:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1100 \cdot 10,50 \cdot 10^{-3} \cdot 381,37 \cdot 1/4 \cdot 100}{10,00} = 1,101 \text{ г.}$$

Фактор эквивалентности тетрабората натрия при взаимодействии с HCl равен $1/2$, т.е. количество вещества HCl , вступившее в реакцию с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в 2 раза меньше количества вещества NaOH , вступившего в реакцию с глицероборной кислотой, полученной из тетрабората натрия, следовательно,

$$C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 2C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

откуда

$$V(\text{HCl}) = 10,50 \cdot \frac{0,1100}{2 \cdot 0,1000} = 5,78 \text{ мл.}$$

Для взаимодействия с NaHCO_3 потребуется $24,50 - 5,78 = 18,72$ мл раствора HCl , следовательно,

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,1000 \cdot 18,72 \cdot 10^{-3} \cdot 84,01 \cdot 100}{10,00} = 1,573 \text{ г.}$$

8.6. Кислотно-основное титрование в неводных средах

Титрование, при котором средой служит неводный растворитель (допустимо лишь небольшое содержание в нем растворенной воды — менее 0,5 %), называется *титрованием в неводных средах (неводным титрованием, неводной титриметрией)*. Титрование в неводных растворителях позволяет проводить аналитические определения, которые невозможно осуществить в водном растворе.

8.6.1. Ограничения возможностей кислотно-основного титрования в водных растворах

Несмотря на то что вода является одним из лучших растворителей для проведения титриметрических определений, кислот-

но-основное титрование в водной среде связано с целым рядом ограничений. Во-первых, большое значение имеет сила титруемой кислоты или основания. Например, в случае анализа 0,1 М растворов с допустимой погрешностью не более 0,2 % можно количественно определять кислоты с $pK_a < 8$ и основания с $pK_{\text{BH}^+} > 6$. При титровании аналогичных растворов более слабых кислот или оснований величина скачка титрования уже не позволяет проводить обнаружение конечной точки титрования с достаточной точностью. Во-вторых, методом кислотно-основного титрования в водном растворе нельзя определять вещества, нерастворимые в воде. В третьих, при использовании водных растворов невозможно провести раздельное определение находящихся в смеси сильных кислот или оснований (вследствие нивелирующего действия воды) либо слабых кислот или оснований, имеющих близкие значения pK_a .

В том случае, если по перечисленным выше причинам вода не может быть использована как растворитель для проведения титриметрического определения, в качестве среды можно применить другие растворители, обладающие, с точки зрения химика-аналитика, удовлетворительными характеристиками.

Неводное титрование достаточно широко применяется в фармацевтическом анализе, поскольку многие лекарственные вещества являются слабыми основаниями или кислотами и, соответственно, не могут быть определены титриметрическим методом в водной среде. Кислотно-основное титрование в неводных средах является фармакопейным методом количественного определения многих лекарственных веществ, представляющих собой соли азотсодержащих органических оснований, а также некоторых лекарственных веществ кислотного характера (например, барбитуратов).

В качестве исторической справки можно указать, что первые методики титриметрического определения веществ в неводных средах появились в начале XX в. Так, в 1903 г. немецкий химик Даниэль Форлендер (*Vorländer*) (1867–1941) предложил определять анилин путем титрования хлороводородной кислотой, растворенной в бензоле.

8.6.2. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования

С учетом рассмотренного в предыдущей главе влияния растворителя на кислотно-основные свойства вещества можно сформулировать следующие основные критерии выбора растворителя для проведения кислотно-основного титрования:

□ растворитель, используемый для определения веществ основного характера, должен обладать кислотными свойствами. Если же определяемое вещество является слабой кислотой, то растворитель должен обладать хорошими протонакцепторными свойствами;

□ желательно, чтобы константа автопротолиза растворителя была невелика;

□ диэлектрическая проницаемость растворителя, по возможности, должна быть большой;

□ растворитель должен растворять определяемое вещество по крайней мере в такой степени, чтобы можно было получить 0,01 М раствор;

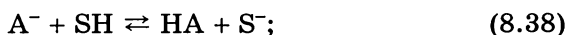
□ растворитель не должен вступать в побочные химические реакции с определяемым веществом;

□ при титровании в среде данного растворителя должно быть возможным обнаружение конечной точки титрования;

□ растворитель должен быть, по возможности, не слишком токсичным, а также легко подвергаться очистке от примесей, абсолютированию и др.

В качестве количественного критерия при выборе растворителя для кислотно-основного титрования можно использовать константу, называемую *константой титрования* (K_T), которая зависит от K_{SH} растворителя и кислотно-основных свойств определяемого вещества.

Рассмотрим титрование слабой кислоты НА. Погрешность определения будет зависеть от конкуренции между двумя основаниями: S^- и A^- . Если A^- — гораздо более слабое основание, чем S^- , то реакция титрования будет проходить практически до конца и погрешность определения окажется небольшой. В случае титрования кислоты константа титрования характеризует равновесие (8.38) и описывается уравнением (8.39):



$$K_T = \frac{[\text{HA}][\text{S}^-]}{[\text{A}^-]} = K_{\text{SH}}/K_a. \quad (8.39)$$

При титровании слабых оснований константа титрования описывается следующим уравнением:

$$K_T = K_{\text{BH}^+}. \quad (8.40)$$

Выражения для показателя константы титрования имеют такой вид:

$$pK_T = pK_{\text{SH}} - pK_a \text{ (при титровании кислот);} \quad (8.41)$$

$$pK_T = pK_{\text{BH}^+} \text{ (при титровании оснований).} \quad (8.42)$$

Чем меньше величина K_T (т.е. чем больше pK_T), тем более полно идет реакция титрования, так как при этом образуется более слабое сопряженное основание (в случае титрования кислот) или более слабая сопряженная кислота (в случае оснований).

8.6.3. Применение неводного титрования в фармацевтическом анализе

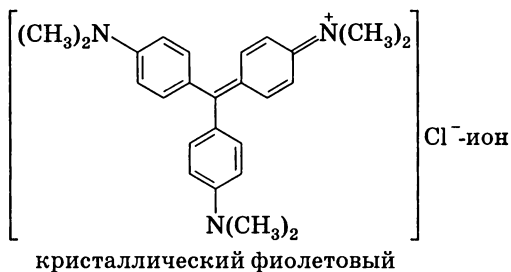
Для неводного титрования в фармацевтическом анализе находят применение все группы растворителей: кислотные, основные, амфотерные и инертные.

В качестве кислотных растворителей используют уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а также их смеси с инертными растворителями — дихлорэтаном, бензолом и др. Указанные растворители используют при определении различных слабых оснований, которые могут быть незаряженными (например, кофеин) или заряженными (анионы). Титрантом в данном случае обычно является раствор хлорной кислоты (0,1 моль/л) в ледяной уксусной кислоте. Хлорная кислота — в отличие от HCl или H₂SO₄ — остается достаточно сильной кислотой и в среде CH₃COOH.

Стандартный раствор (0,1 моль/л) HClO₄ в ледяной уксусной кислоте можно приготовить по следующей методике. Вначале определенный объем 57% -го или 72% -го водного раствора HClO₄ растворяют в 500 мл ледяной уксусной кислоты. Затем к полученному раствору для удаления лишней воды добавляют некоторое количество уксусного ангидрида.

После охлаждения раствор доводят ледяной уксусной кислотой до объема 1 л. Уксусная кислота называется ледяной потому, что она замерзает при температуре 16 °С, образуя при этом кристаллы, похожие на лед. Уксусная кислота, содержащая 2–3 % воды, замерзает при температуре ниже 13 °С.

Стандартизацию титранта проводят по гидрофталату калия. Обнаружение конечной точки титрования осуществляют потенциметрически либо с помощью индикаторов — кристаллического фиолетового, метилового фиолетового и др.:



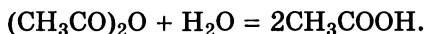
Пример 8.13. Рассчитайте: 1) объем раствора с массовой долей HClO_4 57 % (плотностью 1,50 г/мл), необходимый для приготовления 1 л 0,1 М раствора данного вещества в ледяной уксусной кислоте; 2) объем уксусного ангидрида (плотностью 1,08 г/мл), который следует добавить к полученному раствору, чтобы с водным раствором HClO_4 в 1 л конечного раствора (плотностью 1,05 г/мл) попало не более 0,1 % масс. H_2O ; 3) точную молярную концентрацию HClO_4 в приготовленном растворе, если для титрования навески гидрофталата калия ($M = 204,22$ г/моль) массой 0,1490 г было израсходовано 7,35 мл этого раствора.

Решение

1) Объем раствора хлорной кислоты будет таков:

$$V = \frac{1 \cdot 0,1 \cdot 100,5}{0,57 \cdot 1,50} = 12 \text{ мл (см. пример 8.1).}$$

2) Взаимодействие уксусного ангидрида с водой протекает следующим образом:



Количество вещества уксусного ангидрида в данной реакции равно количеству вещества воды. Количество вещества воды в рассчитанном объеме 57%-го раствора HClO_4 составляет:

$$n_1 = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,50 \cdot 12 \cdot 0,43}{18} = 0,43 \text{ моль.}$$

Количество вещества воды в приготовленном растворе не должно превышать:

$$n_2 = \frac{1,05 \cdot 1000 \cdot 0,001}{18} = 0,06 \text{ моль.}$$

Таким образом,

$$n = n_1 - n_2 = 0,43 - 0,06 = 0,37 \text{ моль.}$$

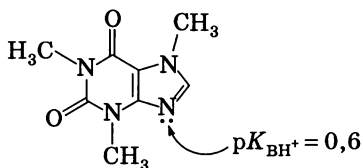
Следовательно, с помощью уксусного ангидрида необходимо удалить 0,37 моль воды. Для этого следует взять следующий объем данного реагента:

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{0,37 \cdot 102}{1,08} = 35 \text{ мл.}$$

3) Теперь мы можем определить точную молярную концентрацию хлорной кислоты:

$$C = \frac{0,1490 \cdot 10^3}{204,22 \cdot 7,35} = 0,0993 \text{ моль/л (см. пример 8.5).}$$

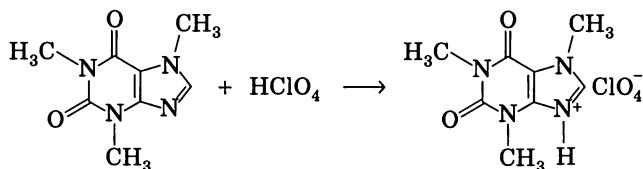
Одним из лекарственных средств, которые определяют методом неводного титрования, является кофеин.



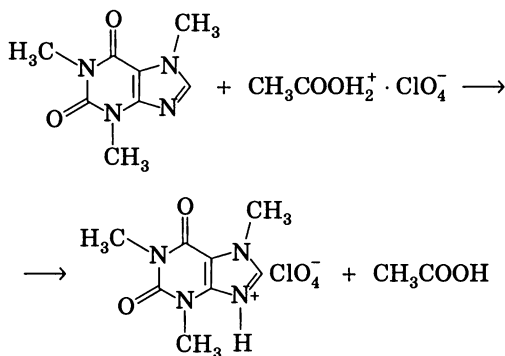
В водном растворе кофеин проявляет очень слабые основные свойства ($pK_{\text{BH}^+} = 0,6$), поэтому кислотно-основное титрование в водной среде для его определения использовать невозможно. В среде уксусного ангидрида основные свойства кофеина значи-

тельно повышаются ($pK_{\text{BH}^+} = 6,30$), поэтому становится возможным его титриметрическое определение. Точную навеску высушенного до постоянной массы образца кофеина растворяют в смеси уксусного ангидрида и бензола и титруют стандартным раствором HClO_4 (0,1 моль/л) в ледяной уксусной кислоте. Конечную точку титрования обнаруживают с помощью кристаллического фиолетового.

Суммарное уравнение реакции взаимодействия кофеина с титрантом имеет следующий вид:

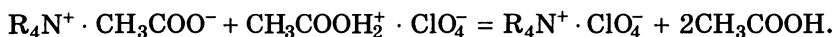
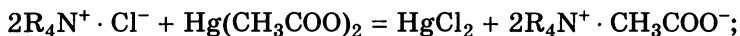


С учетом того, что HClO_4 в уксусной кислоте находится, главным образом, в виде ионных пар $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ (уксусная кислота — неполярный растворитель), уравнение реакции можно представить и так:

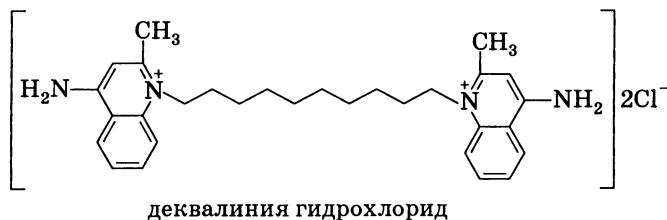


Пример 8.14. Навеску массой 0,3256 г образца, содержащего кофеин ($M = 194,2$ г/моль) и инертные вещества, не принимающие участие в кислотно-основном взаимодействии, растворили в смеси 10 мл уксусного ангидрида и 20 мл бензола. Для титрования полученного раствора было израсходовано 12,20 мл 0,1032 М HClO_4 . Рассчитайте массовую долю кофеина в образце, если при проведении контрольного опыта было израсходовано 0,10 мл титранта.

ацетата. Галогениды при этом связываются в комплексный галогенид ртути (II). Затем выделившиеся ацетат-ионы (а они представляют собой то же самое, что и OH^- в водном растворе) титруют раствором HClO_4 . Например, реакции, лежащие в основе титриметрического определения хлорида четвертичного аммониевого иона, выглядят следующим образом:



Фактор эквивалентности определяемого вещества будет зависеть от того, сколько галогенид-ионов входят в его состав. Так, для дифенгидрамина гидрохлорида (димедрола) он будет равен 1, а для деквалиния хлорида (декамина) — 1/2:



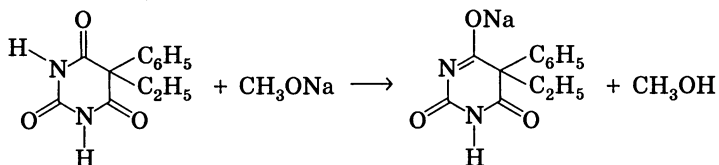
Если в состав катиона лекарственного вещества входят фенольные гидроксилы (как, например, в случае норадреналина), то определение галогенид-ионов проводят способом прямого титрования без использования ацетата ртути, реагирующего с фенолами. При этом в качестве растворителя используют смесь безводной муравьиной кислоты и уксусного ангидрида:



Раствор хлорной кислоты можно использовать для определения слабых оснований (в том числе и анионов) не только в кислотных, но и в амфотерных и инертных растворителях (метаноле, ацетоне и др.). Для стандартизации титранта в этом случае используют гидрофталат калия, салицилат натрия или дифенилгуанидин. В качестве индикаторов применяют тропеолин 00, метиловый оранжевый и другие вещества.

Из группы основных растворителей в фармацевтическом анализе используют, главным образом, диметилформамид. Это вещество не имеет неприятного запаха, относительно малотоксично, мало гигроскопично и устойчиво к действию CO_2 . Диметилформамид применяют в качестве растворителя при определении различных лекарственных веществ кислотного характера (барбитуратов, сульфаниламидов и др.). В качестве титрантов используют: 0,1 М раствор метилата натрия в бензоле; 0,1 М NaOH в смеси метанола и бензола; 0,1 М $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{OH}$ и др. Стандартизацию титрантов проводят по бензойной кислоте. Конец титрования обнаруживают потенциометрически или с помощью индикатора, например тимолового синего.

В качестве примера рассмотрим, как проводят титриметрическое определение фенобарбитала (двухосновной кислоты, у которой в водном растворе $\text{p}K_{a,1} = 7,21$). Точную навеску образца фенобарбитала растворяют в диметилформамиде (предварительно нейтрализованном по тимоловому синему) и титруют 0,1 М NaOH в смеси метанола и бензола. Для обнаружения конечной точки титрования используют индикатор тимоловый синий. Уравнение протекающей при титровании реакции имеет следующий вид:



Пример 8.15. Навеску массой 0,1495 г растертых таблеток, содержащих фенобарбитал ($M = 232,24$ г/моль), растворили в диметилформамиде. Для титрования полученного раствора потребовалось 3,30 мл 0,1010 М NaOH в смеси метанола и бензола. Чему равна масса фенобарбитала в пересчете на среднюю массу одной таблетки, если 20 анализируемых таблеток имеют массу 4,0200 г.

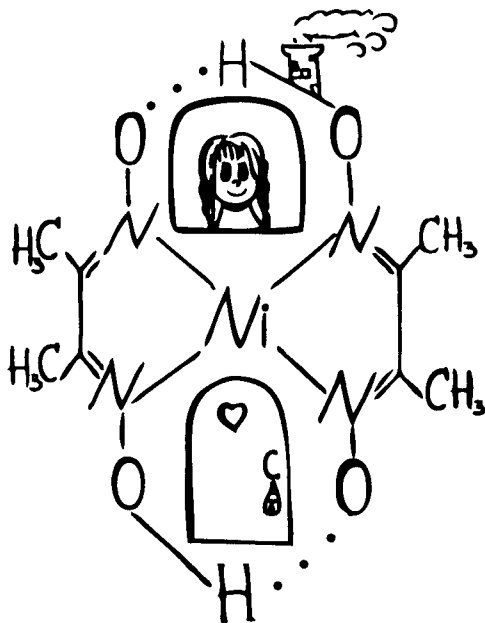
Решение

Содержание лекарственного вещества в таблетках принято выражать в виде не массовой доли, а массы вещества в пересчете на среднюю массу одной таблетки. Для этого массу вещества, содержащегося в титруемой навеске, делят на массу этой навески и умножают на среднюю массу одной таблетки:

$$m = \frac{0,1010 \cdot 3,30 \cdot 10^{-3} \cdot 232,24 \cdot 4,0200}{0,1495 \cdot 20} = 0,104 \text{ г.}$$

Глава 9

РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ



...Изучение комплексных соединений ... заслуживает большого интереса, ибо в этих соединениях минеральная химия как бы сближается с химией органической. Та особая прочность и многообразие форм, те явления метамерии, структурной изомерии и стереоизомерии, ... свойства ... весьма редкие в минеральной химии, встречаются именно в области комплексных соединений.

Л.А. Чугаев

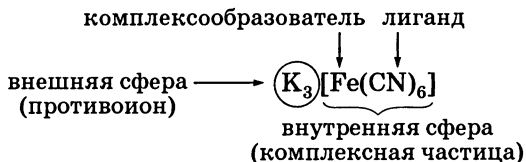
9.1. Понятие о комплексном соединении

В настоящее время известно большое число различных по строению и свойствам комплексных соединений. Вследствие их чрезвычайного разнообразия до сих пор не существует единого и общепринятого определения понятия «комплекс». Некоторые химики относят к комплексным соединениям любые продукты ассоциации двух или более частиц, способных к самостоятельному существованию, в том числе ионные ассоциаты и молекулярные органические комплексы. Чаще всего комплексом называют частицу, образованную в результате донорно-акцепторного взаимодействия центрального атома (иона), именуемого *комплексобразователем*, и заряженных или нейтральных частиц, называемых *лигандами*. Комплексобразователь и лиганды должны самостоятельно существовать в той среде, где происходит реакция комплексообразования.

Первое описание комплексного соединения — им являлся $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — относится к концу XVIII в. Автором координационной теории строения комплексных соединений является швейцарский химик А. Вернер (1893).

Согласно данной теории, в неорганических комплексных соединениях центральное место занимают комплексообразующие атомы. Количество атомов, находящихся вокруг центрального ядра, он назвал координационным числом. Термин «лиганд» (от лат. *ligare* — связывать) был предложен в 1916 г. немецким химиком-неоргаником Альфредом Штоком (*Stock*) (1876–1946).

Комплексное соединение обычно состоит из внутренней (собственно комплексной частицы) и внешней (противоиона) сфер. Внутренняя сфера включает в себя комплексобразователь (центральный ион) и лиганды:



Внешняя сфера не является обязательным компонентом комплексного соединения. Существуют комплексные частицы (HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и т.п.), которые не имеют противоиона.



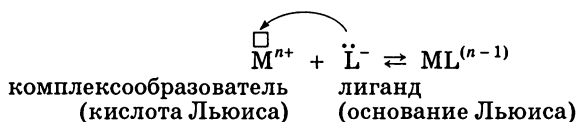
Вернер (Werner) Альфред

(1866–1919)

Родился в г. Мюлуз (провинция Эльзас, Франция). В 1889 г. окончил Федеральный технологический институт в Цюрихе, где получил диплом химика-технолога. В 1890 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную исследованию пространственного расположения атомов в азотсодержащих соединениях. С 1893 г. работал профессором Цюрихского университета, а с 1909 г. — директором Химического института этого университета.

В 1913 г. А. Вернеру была присуждена Нобелевская премия по химии «в знак признания его работ о природе атомов в молекулах, которые позволили по-новому взглянуть на результаты ранее проведенных исследований и открыли новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии».

Как уже отмечалось выше, комплексные частицы образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. С точки зрения теории Льюиса, комплексообразователь, предоставляющий для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму вакантную орбиталь, является кислотой, а лиганд, дающий неподеленную электронную пару, — основанием:



Количественной характеристикой способности лиганда участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы является дентатность, в то время как комплексообразователь характеризуется координационным числом.

Дентатностью (в дословном переводе с латинского «зубастостью») называется число донорных центров (неподеленных электронных пар либо π -связей) лиганда, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы. Лиганды бывают монодентатными (например, Cl^- , H_2O , NH_3), бидентатными ($C_2O_4^{2-}$, этилендиамин, 1,10-фенантролин) и полидентатными.

Координационным числом называется число донорных центров лигандов, с которыми взаимодействует данный центральный атом (ион). Для комплексных частиц с монодентатными лигандами координационное число равно числу лигандов, связанных с данным центральным атомом. В случае полидентатных лигандов координационное число равно произведению дентатности лигандов и их числа. Например, в комплексной частице $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ координационное число иона серебра равно 2, так как молекула аммиака является монодентатным лигандом, тогда как в комплексной частице $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ координационное число иона серебра равно 4, так как тиосульфат-ион является бидентатным лигандом.

Максимальное координационное число для данного иона металла зависит от его природы и не зависит от лиганда. Для большинства металлов максимальное координационное число равно 4 или 6. Характеристическое координационное число (координационное число иона металла, характерное для определенного вида комплексов), напротив, зависит в основном от природы лиганда. Например, у иона серебра в аммиачных комплексах характеристическое координационное число равно 2 (максимальное координационное число — 4), а у иона меди (II) — 4 (максимальное — 6).

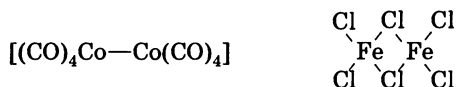
9.2. Классификация комплексных соединений

Существует множество различных критериев классификации комплексных соединений. Рассмотрим некоторые из них.

В зависимости от своего заряда комплексные частицы бывают *анионными* ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), *катионными* ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) и *незаряженными* (HgCl_2). Незаряженные комплексные частицы называют также комплексами-неэлектролитами.

В зависимости от числа атомов металла выделяют *мооядерные* и *полиядерные* комплексы. В состав мооядерного комплекса входит один атом металла, а в состав полиядерного — два или более. Полиядерные комплексные частицы, содержащие одинаковые атомы металла, называют *гомоядерными* (*гомометаллическими*), а содержащие атомы различных металлов — *гетероядерными* (*гетерометаллическими*, *разнометальными*). Например,

ионы $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ или $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ являются гомоядерными комплексными частицами, а ион $[\text{Zr}_2\text{Al}(\text{OH})_5]^{6+}$ — гетероядерной. Атомы металла в полиядерных комплексах могут быть связаны непосредственно друг с другом (такие соединения называют *кластерами*) либо через лиганды, последние (а также сами комплексы) при этом называют *мостиковыми*:



В зависимости от характера лигандов различают *однороднолигандные* и *разнолигандные* (*смешаннолигандные*) комплексы. У первых все лиганды, входящие в состав комплекса, одинаковы, причем молекулы растворителя обычно не учитывают. В состав вторых входят два или более различных лиганда. Например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ является однороднолигандным комплексом, а $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ — разнолигандным.

Все упомянутые выше комплексные частицы относятся к *внутрисферным комплексам*. Известна также группа комплексных соединений, называемых *внешнесферными*.

Внешнесферными комплексами называются соединения, образующиеся при взаимодействии насыщенных по координационному числу внутрисферных комплексов и любых частиц, находящихся во внешней сфере. Центральный ион при этом не образует новой химической связи: взаимодействие происходит между лигандами внутренней сферы и частицами внешней сферы. Внешнесферные комплексы отличаются от обычных ионных пар (ионных ассоциатов) тем, что последние образуются исключительно в результате электростатического взаимодействия полностью или частично сольватированных ионов, в то время как при образовании внешнесферных комплексов происходит образование ковалентной или водородной связи, имеет место ион-дипольное взаимодействие, гидрофобное взаимодействие и др.

Ниже приведены формулы некоторых внешнесферных комплексов (внутрисферные комплексные частицы выделены полужирным шрифтом):

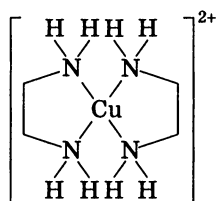


где phen — фенантролин; X — катион малахитового (бриллиантового) зеленого.

Внешнесферные комплексы обладают устойчивостью к диссоциации в полярных растворителях, они незначительно растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, имеют характерную форму кристаллов и обладают, как правило, интенсивной окраской и флуоресценцией, т.е. им присущ целый ряд ценных химико-аналитических свойств. Реакции образования внешнесферных комплексов широко используются для идентификации и количественного определения различных неорганических и органических соединений, в том числе и лекарственных средств. Примером таких реакций может служить взаимодействие алкалоидов и синтетических азотсодержащих лекарственных средств с реактивами, в состав которых входят комплексные анионы, такие как $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ и др.

Важное значение для аналитической химии имеют циклические комплексные соединения ионов металлов с полидентатными лигандами (обычно органическими), в которых центральный ион металла входит в состав одного или нескольких циклов. Такие комплексные соединения называются *хелатами*¹.

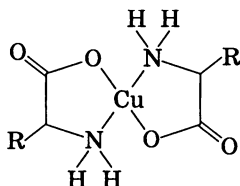
Известны два типа хелатов. Образование хелатов первого типа происходит исключительно за счет образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например, комплексное соединение катиона меди с этилендиамином, формула которого приведена ниже, образуется, в принципе, точно так же, как и ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



В случае хелатов второго типа происходит не только комплексообразование, но и отщепление катионов водорода или, иными словами, солеобразование. При этом в целом комплексная частица часто становится электронейтральной и не содержит внешней сферы. Поскольку при образовании подобных хелатов образование соли происходит как бы «внутри комплекса», их называют

¹ Термин «хелат» происходит от греч. «χηλή, chelè» — клешня краба; он был предложен в 1920 г. Г.Т. Морганом (*Morgan*) и Г.Д.К. Дрю (*Drew*).

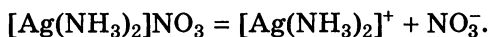
внутрикомплексными соединениями (внутрикомплексными солями). Например, внутрикомплексным соединением является продукт взаимодействия катиона меди с молекулой α -аминокислоты:



Таким образом, *все внутрикомплексные соединения являются хелатами, в то время как не любой хелат можно назвать внутрикомплексным соединением.*

9.3. Равновесия в растворах комплексных соединений

Как уже отмечалось выше, комплексное соединение обычно состоит из внутренней и внешней сфер. Внутренняя сфера связана с внешней посредством ионной связи, поэтому в растворе соединение, содержащее комплексный ион, ведет себя как сильный электролит и диссоциирует необратимо, например:



Между центральным ионом и лигандами образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму, поэтому образование и диссоциация комплексного иона происходит ступенчато и обратимо.

Равновесия в растворах комплексных соединений можно охарактеризовать с помощью констант образования (устойчивости) и констант диссоциации (нестойкости). Для комплекса ML , образованного ионом металла M и лигандом L (для того чтобы не загромождать математические формулы, заряды частиц мы в дальнейшем указывать не будем), константа образования характеризует равновесие (9.1), а константа диссоциации — равновесие (9.2). Выражение для концентрационной константы

образования данного комплекса имеет вид (9.3), а для константы диссоциации (т.е. нестойкости) — (9.4):



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad (9.3)$$

$$K_n = \frac{[M][L]}{[ML]}. \quad (9.4)$$

Очевидно, что константы образования и диссоциации комплекса являются взаимно обратными величинами:

$$K_n = 1/K. \quad (9.5)$$

Константы образования используются в современной аналитической химии гораздо чаще, чем константы диссоциации.

В большинстве случаев в состав комплексного соединения входят несколько лигандов, поэтому и процессы комплексообразования (или, наоборот, диссоциации комплекса) протекают ступенчато. Как уже было показано в главе 6, константы равновесия, характеризующие отдельную ступень, называются ступенчатыми. Произведение ступенчатых констант представляет собой общую константу. Ступенчатые константы обозначают K , а общие — β . Например, для аммиачных комплексов серебра ступенчатые и общие константы образования определяются так, как указано в табл. 9.1. Общие константы обычно используются чаще, поскольку они более удобны при расчетах.

Таблица 9.1

Константы образования аммиачных комплексов серебра

Комплекс	Ступенчатая константа образования	Общая константа образования
$[Ag(NH_3)]^+$	$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 2,1 \cdot 10^3,$ $\lg K_1 = 3,32$	$\beta_1 = K_1$

Окончание табл. 9.1

Комплекс	Ступенчатая константа образования	Общая константа образования
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = 8,1 \cdot 10^8,$ $\lg K_2 = 3,91$	$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} =$ $= 1,7 \cdot 10^7,$ $\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2 = 7,23$

Значения констант образования некоторых комплексов приведены в табл. 9.2. Чем больше величина константы образования (для однотипных комплексов), тем выше устойчивость комплекса. Например, комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\beta_4 = 4 \cdot 10^{12}$) является более устойчивым, чем $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\beta_4 = 1,2 \cdot 10^9$). В случае констант диссоциации, напротив, более устойчивому комплексу соответствует меньшая константа диссоциации.

Таблица 9.2

Общие константы образования некоторых комплексов

Соединение	$\lg \beta_n$	β_n	<i>I</i>
Аммиакаты			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,23	$1,7 \cdot 10^7$	0
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	6,56	$3,6 \cdot 10^6$	0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	5,07	$1,2 \cdot 10^5$	0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12,03	$1,07 \cdot 10^{12}$	0
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,08	$1,2 \cdot 10^9$	0
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,47	$3,0 \cdot 10^8$	0
Гидроксикомплексы			
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	14,8	$6,3 \cdot 10^{14}$	0
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	28,6	$4,0 \cdot 10^{28}$	0
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	33,0	$1,0 \cdot 10^{33}$	0
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	34,4	$2,5 \cdot 10^{34}$	0
Цианидные и тиоцианатные			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	36,9	$7,9 \cdot 10^{36}$	0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,9	$7,9 \cdot 10^{43}$	0

Продолжение табл. 9.2

Соединение	$\lg\beta_n$	β_n	I
[AgSCN]	4,75	$5,6 \cdot 10^4$	0
[Ag(SCN) ₂] ⁻	8,23	$1,7 \cdot 10^8$	0
[Fe(SCN)] ²⁺	3,01	$1,0 \cdot 10^3$	0
[Fe(SCN) ₃]	4,63	$4,3 \cdot 10^4$	0
[Cu(SCN) ₄] ²⁻	6,52	$3,3 \cdot 10^6$	0
<i>Комплексы с 8-гидроксихинолином</i>			
Fe(Ox) ₃	33,90	$7,9 \cdot 10^{33}$	0,01
Cu(Ox) ₂	23,40	$2,5 \cdot 10^{23}$	0,01
Zn(Ox) ₂	16,72	$5,2 \cdot 10^{16}$	0
<i>Галогенидные</i>			
[AgBr]	4,38	$2,4 \cdot 10^4$	0
[AgBr ₂] ⁻	7,34	$2,2 \cdot 10^7$	0
[AgCl]	3,04	$1,1 \cdot 10^3$	0
[AgCl ₂] ⁻	5,04	$1,1 \cdot 10^5$	0
[AgI]	6,58	$3,8 \cdot 10^6$	0
[AgI ₂] ⁻	11,74	$5,5 \cdot 10^{11}$	0
[AlF ₆] ³⁻	20,67	$4,7 \cdot 10^{20}$	0
[FeF ₆] ³⁻	16,10	$1,3 \cdot 10^{16}$	0
[HgBr ₂]	17,33	$2,1 \cdot 10^{17}$	0,5
[HgCl ₂]	13,22	$1,7 \cdot 10^{13}$	0
[HgI ₂]	23,82	$6,6 \cdot 10^{23}$	0,5
<i>Комплексы с ЭДТА</i>			
CuY ²⁻	16,3	$2,0 \cdot 10^{16}$	0,1
MgY ²⁻	8,7	$5,0 \cdot 10^8$	0,1
PbY ²⁻	18,0	$1,0 \cdot 10^{18}$	0,1
AlY ⁻	16,1	$1,3 \cdot 10^{16}$	0,1
CaY ²⁻	10,7	$5,0 \cdot 10^{10}$	0,1
ZnY ²⁻	16,5	$3,2 \cdot 10^{16}$	0,1
BaY ²⁻	7,8	$6,3 \cdot 10^7$	0,1

Окончание табл. 9.2

Соединение	$\lg \beta_n$	β_n	I
FeY^{2-}	14,3	$2,0 \cdot 10^{14}$	0,1
NiY^{2-}	18,6	$4,0 \cdot 10^{18}$	0,1
BiY^-	27,9	$7,9 \cdot 10^{27}$	0,1
FeY^-	25,1	$1,3 \cdot 10^{25}$	0,1
<i>Другие</i>			
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13,46	$2,9 \cdot 10^{13}$	0
$[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$	36,27	$1,9 \cdot 10^{36}$	0,05
$[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$	6,04	$1,1 \cdot 10^6$	0
$[\text{Fe}(\text{Ac})_3]$	8,70	$5,0 \cdot 10^8$	0,1

Примечание. Sal — дианион салициловой кислоты; Ac — анион уксусной кислоты; Py — пиридин; ЭДТА — тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты

Константы, используемые для описания равновесий в растворах комплексных соединений, как и любые константы равновесия, могут быть термодинамическими (K^0 , β^0) и концентрационными (K , β). Например, термодинамическая общая константа образования комплекса ML_n описывается выражением (9.6), а концентрационная — (9.7):

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}; \quad (9.6)$$

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}. \quad (9.7)$$

Концентрационная константа образования комплекса ML_n связана с соответствующей термодинамической константой таким уравнением:

$$\beta_n = \beta_n^0 \frac{y_{\text{M}} \cdot y_{\text{L}}^n}{y_{\text{ML}_n}}. \quad (9.8)$$

Часто для описания равновесий комплексообразования используют условные концентрационные константы, в выражения которых входят общие концентрации металла и (или) лиганда. Такие константы применяют в тех случаях, если в растворе наряду

с комплексообразованием протекают и другие процессы: образование осадка, протонирование лиганда и т.д. Условная общая константа образования комплекса ML_n связана с его реальной концентрационной константой образования таким уравнением:

$$\beta'_n = \beta_n \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n, \quad (9.9)$$

где α_M , α_L — молярные доли форм лиганда и металла, участвующих в образовании комплекса.

Константы равновесия характеризуют термодинамическую стабильность комплекса, т.е. меру возможности образования или диссоциации данного комплекса в равновесных условиях. Существует также понятие «кинетическая устойчивость», характеризующее скорость образования (диссоциации) комплексной частицы. Например, комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можно легко получить при взаимодействии Cu^{2+} с NH_3 , однако в кислой среде он легко разрушается. С другой стороны, ион $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ получить достаточно трудно, но — в отличие от катиона тетрааммин-меди (II) — он устойчив даже при кипячении в концентрированной серной кислоте. Это объясняется тем, что обмен лигандами (H_2O на NH_3 , и наоборот) в случае комплекса меди происходит быстро, а в случае комплекса хрома — медленно. В зависимости от скорости замещения лигандов внутренней сферы на другие лиганды комплексы разделяют на лабильные и инертные. Если химическая реакция с участием комплекса протекает за время меньшее, чем приблизительно одна минута (время смешивания реагентов), то такой комплекс относят к числу *лабильных*. Если же период полупревращения комплекса превышает две минуты, то этот комплекс считается *инертным*. Таким образом, катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ является лабильным комплексом, а $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ — инертным.

9.4. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах

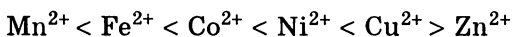
На процессы комплексообразования в растворах влияние оказывают факторы: природа комплексообразователя и лигандов, температура, ионная сила раствора, концентрация реагентов,

и также протекание побочных реакций (например, протонирование лиганда при изменении pH, образование малорастворимых соединений и т.д.).

9.4.1. Природа комплексообразователя и лигандов

Устойчивость комплексных соединений зависит от природы комплексообразователя и лигандов.

На рис. 9.1 показана зависимость $\lg K_1$ комплексов двухзарядных катионов некоторых *d*-элементов от природы комплексообразователя. Устойчивость комплексов с различными лигандами изменяется в таком ряду:



Этот ряд называется *рядом устойчивости Ирвинга — Уильямса*.

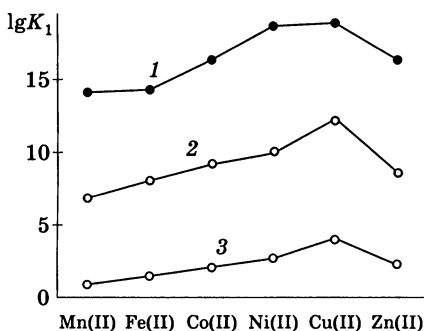


Рис. 9.1. Устойчивость комплексов катионов некоторых *d*-элементов с ЭДТА (1), 8-гидроксихинолином (2) и аммиаком (3)

Закономерность изменения устойчивости многих комплексов металлов с различными лигандами можно объяснить с помощью теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенной в 1960-х гг. американским ученым Ральфом Пирсоном (Pearson). Согласно данной теории, кислоты и основания Льюиса разделяются на жесткие и мягкие (табл. 9.3).

При этом жесткие кислоты обладают конфигурацией внешнего электронного слоя s^2p^6 , имеют малый размер и низкую поляризуемость. К жестким кислотам относится большинство катионов

щелочных и щелочноземельных металлов, а также элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Жесткими кислотами являются также катионы некоторых *d*-элементов с не полностью занятым *d*-подуровнем, например Cr^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} . Самой жесткой кислотой является катион H^+ , который имеет *1s*-оболочку, однако на ней нет электронов. К мягким кислотам относятся, как правило, катионы *d*-элементов в невысоких степенях окисления: Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} и т.п. Такие катионы имеют большой размер и легко поляризуются, так как содержат во внешнем электронном слое электроны *d*-подуровня.

Таблица 9.3

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Жесткие	Промежуточные	Мягкие
<i>Кислоты</i>		
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , UO_2^{2+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Cs^+ , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+}
<i>Основания</i>		
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , ROH , RO^-	N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-

У анионов (лигандов) степень жесткости зависит от размера частицы. Чем больше атом или соответствующий ему анион, тем легче он поляризуется и тем выше степень его «мягкости». Например, ионы F^- и Cl^- являются жесткими, ион Br^- занимает промежуточное положение, а ион I^- относится к мягким основаниям.

Мягкость кислот или оснований увеличивается по мере уменьшения абсолютной величины заряда иона. Так, катион Fe^{3+} — более жесткая кислота, чем Fe^{2+} ; катион Cu^{2+} является кислотой средней жесткости, а Cu^+ — мягкой.

Степень «мягкости» катиона металла может зависеть и от природы связанного с ним лиганда. Если катион металла, относя-

щийся к промежуточным кислотам, связан с жестким основанием, то он становится более жестким, а если с мягким — то более мягким. Например, ион Co^{2+} в аммиачном комплексе ведет себя как жесткая кислота, а в цианидном — как мягкая.

Согласно теории ЖМКО, мягкие кислоты образуют более устойчивые соединения с мягкими основаниями, а жесткие — с жесткими. Поэтому, например, такие ионы как Al^{3+} , Be^{2+} (жесткие кислоты) «предпочитают» образовывать комплексы с O- и N-содержащими органическими лигандами (жесткими основаниями). Для определения мягких кислот, например Ag^+ или Hg^{2+} , наоборот, лучше использовать S-содержащие органические реагенты (мягкие основания). На рис. 9.2 показано изменение устойчивости галогенидных комплексов Fe^{3+} и Ag^+ при увеличении мягкости лиганда. Жесткая кислота (Fe^{3+}) образует наиболее устойчивый комплекс с жестким основанием (F^-), а мягкая кислота (Ag^+) — с наиболее мягким (Br^-).

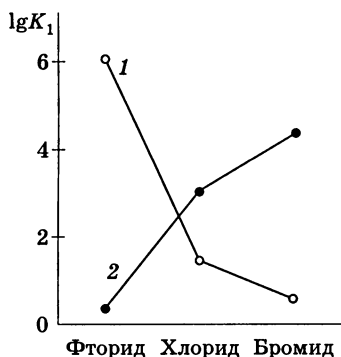
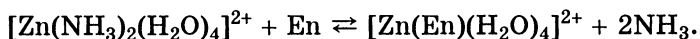
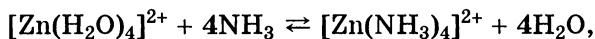


Рис. 9.2. Устойчивость комплексов Fe^{3+} (кривая 1) и Ag^+ (кривая 2) с галогенид-ионами

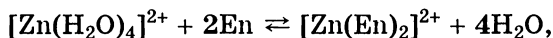
Комплексы катионов металлов с полидентатными лигандами являются более устойчивыми, чем комплексы с аналогичными монодентатными лигандами. Так, $\lg \beta_4$ для комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равен 9,08, а $\lg \beta_2$ для комплекса цинка с этилендиамином (En) — 11,4, поэтому этилендиамин может вытеснить молекулы NH_3 из аммиачного комплекса цинка:



Данное явление получило название *хелатного эффекта*. Хелатный эффект обычно объясняют тем, что реакция катиона металла с хелатообразующим лигандом приводит к большему увеличению энтропии, чем реакция с монодентатным лигандом. При образовании аммиачного комплекса цинка 4 молекулы NH_3 вытесняют 4 молекулы воды, т.е. число частиц в процессе реакции не изменяется. При взаимодействии гидратированного иона цинка с этилендиамином 2 молекулы лиганда вытесняют 4 молекулы воды. Это означает, что число частиц, а следовательно, и беспорядок в системе в результате протекания реакции увеличивается:



$$\Delta_r S^0 = -25,1 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль});$$



$$\Delta_r S^0 = +65,7 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Комплексы металлов с макроциклическими лигандами (пример таких лигандов — краун-эфир, см. табл. 9.4 в § 9.5) более устойчивы, чем комплексы с аналогичными лигандами с открытой цепью. Данное явление называется *макроциклическим (суперхелатным) эффектом*.

9.4.2. Концентрация реагентов

Процесс образования комплексов, содержащих в своем составе более одного лиганда, протекает ступенчато, поэтому в растворе наряду со свободными ионами металла и свободными лигандами будут присутствовать несколько видов комплексов, представляющих собой результат присоединения к иону металла разного числа лигандов. Молярные доли этих комплексов, а также молярную долю свободных ионов металла можно рассчитать следующим образом. Пусть при взаимодействии иона металла M и лиганда L образуются комплексы ML , ML_2 , ... Уравнение материального баланса для ионов металла будет иметь следующий вид:

$$C_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n]. \quad (9.10)$$

Из выражений для соответствующих констант образования следует:

$$[ML] = \beta_1[M][L], \quad (9.11)$$

$$[ML_2] = \beta_2[M][L]^2, \quad (9.12)$$

...

$$[ML_n] = \beta_n[M][L]^n. \quad (9.13)$$

Подставим (9.11)–(9.13) в (9.10):

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n = \\ &= [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n). \end{aligned}$$

Следовательно, молярную долю ионов металла, не связанных в комплексы, можно рассчитать следующим образом:

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}. \quad (9.14)$$

Формула для расчета молярной доли комплекса отличается от уравнения (9.14) только числителем: в ней в числителе находится произведение общей константы образования данного комплекса и равновесной концентрации лиганда, возведенной в степень, показатель которой равен числу лигандов, входящих в состав данного комплекса. Например, для комплекса ML_n имеем:

$$\begin{aligned} \alpha(ML_n) &= \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n[M][L]^n}{C_M} = \\ &= \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}. \end{aligned} \quad (9.15)$$

Если лиганд находится в растворе в большом избытке по отношению к иону металла, то вместо равновесной концентрации лиганда можно использовать его общую концентрацию.

Рассмотрим пример расчета молярных долей и равновесных концентраций свободных ионов металла и комплексов при ступенчатом комплексообразовании.

Пример 9.1. Рассчитайте равновесные концентрации частиц Hg^{2+} и HgCl_2 в растворе с общей концентрацией Hg(II) $0,10$ моль/л и равновесной концентрацией Cl^- $0,10$ моль/л, если известно, что хлоридные комплексы ртути (II) имеют следующие константы образования: $\beta_1 = 5,5 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^{13}$; $\beta_3 = 1,5 \cdot 10^{14}$; $\beta_4 = 1,7 \cdot 10^{15}$.

Решение

Для расчета концентрации ионов ртути, не связанных в комплексы, воспользуемся формулой (9.14):

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Hg}^{2+}) &= \\ &= \frac{1}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 0,10 + 1,7 \cdot 10^{13} \cdot 0,10^2 + 1,5 \cdot 10^{14} \cdot 0,10^3 + 1,7 \cdot 10^{15} \cdot 0,10^4} = \\ &= \frac{1}{1 + 5,5 \cdot 10^5 + 1,7 \cdot 10^{11} + 1,5 \cdot 10^{11} + 1,7 \cdot 10^{11}} = \frac{1}{4,9 \cdot 10^{11}} = 2,0 \cdot 10^{-12}, \end{aligned}$$

откуда

$$[\text{Hg}^{2+}] = 0,10 \cdot 2,0 \cdot 10^{-12} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Для расчета молярной доли HgCl_2 используем формулу (9.15):

$$\alpha(\text{HgCl}_2) = \frac{1,7 \cdot 10^{13} \cdot 0,10^2}{4,9 \cdot 10^{11}} = 0,35,$$

откуда

$$[\text{HgCl}_2] = 0,10 \cdot 0,35 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Распределительные диаграммы при комплексообразовании представляют собой зависимость молярных долей компонентов системы (свободных ионов металла и различных комплексов) от $\lg[L]$. На рис. 9.3 приведена распределительная диаграмма для хлоридных комплексов ртути (II).

Как и в случае протолитических равновесий, если константы образования комплексов отличаются на 4 и более порядков, то при любой концентрации лиганда можно учитывать присутствие в растворе только двух комплексов: концентрации всех остальных будут пренебрежимо малы. В случае же хлоридных комплексов Hg(II) константы образования комплексов HgCl_2 , HgCl_3^- и HgCl_4^{2-}

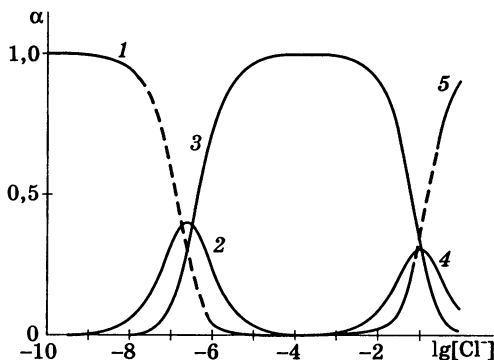


Рис. 9.3. Распределительная диаграмма для хлоридных комплексов ртути (II):
 1 — Hg^{2+} ; 2 — HgCl^+ ; 3 — HgCl_2 ; 4 — HgCl_3^- ; 5 — HgCl_4^{2-}

различаются друг от друга только на один порядок, поэтому при $[\text{Cl}^-] = 0,1$ моль/л в растворе будут присутствовать в примерно одинаковых количествах все три данные частицы. Константы образования HgCl_2 и HgCl^+ различаются очень значительно, в то время как константы образования HgCl_3^- и HgCl_2 , наоборот, отличаются друг от друга всего лишь на порядок. Вследствие этого HgCl_2 будет доминировать в растворе в широком интервале равновесных концентраций лиганда. Благодаря этому реакции образования галогенидных комплексов ртути используются в титриметрии (см. гл. 10).

Сумма, стоящая в знаменателе выражения (9.14) или (9.15), называется *функцией закомплексованности* — $F(L)$. Эта функция представляет собой отношение общей концентрации катиона металла к равновесной концентрации иона металла, не связанной в комплексы:

$$F(L) = \frac{C_M}{[M]} \quad (9.16)$$

Выражения (9.14) и (9.15) можно записать также следующим образом:

$$\alpha(M) = \frac{1}{F(L)}; \quad (9.17)$$

$$\alpha(\text{ML}_n) = \frac{\beta_n [L]^n}{F(L)}. \quad (9.18)$$

Значение функции закомплексованности может изменяться от 1 до $+\infty$. Если комплексообразование отсутствует, то $[M] = C_M$ и значение $F(L)$ равно 1. Если же, наоборот, практически все ионы металла связаны в комплексы, то $[M] \ll C_M$ и $F(L) \rightarrow +\infty$. На рис. 9.4 приведена зависимость $\lg F(L)$ от $\lg [Cl^-]$ для хлоридных комплексов ртути (II).

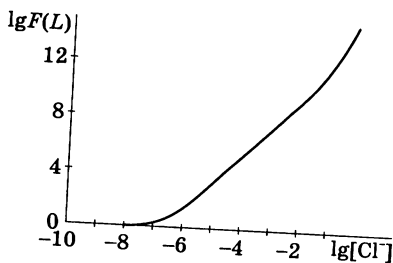


Рис. 9.4. Зависимость $\lg F(L)$ от $\lg [Cl^-]$ для хлоридных комплексов ртути (II)

Отношение концентрации лиганда, вошедшего в состав комплексов, к общей концентрации ионов металла называется *средним лигандным числом* (функцией образования):

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (9.19)$$

Среднее лигандное число показывает среднее число лигандов, связанных с ионом металла во всех образующихся при данных условиях комплексах или — для моодентатных лигандов — среднее координационное число центрального иона. Значение \bar{n} может изменяться от 0, когда комплексообразование отсутствует, до n_{\max} , когда в растворе присутствует только один комплекс с максимально возможным для данного вида комплексов числом лигандов. В промежуточных случаях, когда в растворе находятся несколько комплексов, значение \bar{n} может быть дробным.

Формулу для расчета среднего лигандного числа можно получить, если подставить в выражение (9.19) уравнения материального баланса для ионов металла (9.10) и лиганда:

$$C_L = [L] + [ML_1] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n],$$

а затем выразить равновесные концентрации комплексов через соответствующие константы и разделить числитель и знамена-

тель полученного выражения на $[M]$. В результате получим следующее выражение:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}. \quad (9.20)$$

Зависимость \bar{n} от $\lg[L]$ называется *кривой образования комплекса*. На рис. 9.5 приведена кривая образования для хлоридных комплексов ртути (II). Плато на этой кривой соответствует тем концентрациям лиганда, при которых в растворе практически присутствует только $HgCl_2$, а концентрации всех остальных комплексов пренебрежимо малы.

Как следует из рис. 9.3–9.5, при возрастании концентрации лиганда увеличивается содержание комплексов с большим координационным числом и уменьшается концентрация свободных ионов металла. При избытке ионов металла в растворе будет доминировать монолигандный комплекс.

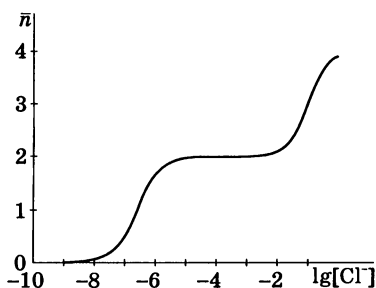


Рис. 9.5. Кривая образования для хлоридных комплексов ртути (II)

9.4.3. Ионная сила

Согласно уравнению (9.8), концентрационная общая константа образования комплекса ML_n связана с соответствующей термодинамической константой таким выражением:

$$\beta_n = \beta_n^0 \frac{y_M \cdot y_L^n}{y_{ML_n}}$$

При увеличении ионной силы происходит уменьшение коэффициентов активности ионов — при этом числитель в выражении,

связывающем термодинамическую и концентрационную константы, уменьшается в большее число раз, чем знаменатель. Таким образом, при повышении ионной силы и уменьшении коэффициентов активности ионов устойчивость комплекса уменьшается. Влияние электростатических взаимодействий на коэффициенты активности ионов и, соответственно, на константу образования комплекса при изменении ионной силы от 0 до 0,1 оказывается более заметным, чем в интервале 0,1–0,5. Часто в справочниках приводятся значения констант образования комплексов (например, комплексов различных ионов металлов с ЭДТА) при ионной силе раствора, равной 0,1. Такие значения можно использовать для многих расчетов без дополнительных поправок на ионную силу.

Если прологарифмировать выражение (9.8) и вместо логарифмов коэффициентов активности использовать правую часть формулы (6.20), то в результате мы получим выражение, связывающее между собой логарифмы концентрационной и термодинамической констант образования комплекса:

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta \nu z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad (9.21)$$

где $\Delta \nu z_i^2 = z_{ML_n}^2 - z_M^2 - n z_L^2$; I — не выше 0,5–0,7.

Влияние ионной силы на устойчивость комплекса зависит от заряда ионов, участвующих в равновесии комплексообразования. Если, например, лиганд не заряжен, то заряд иона металла и заряд комплекса будут одинаковыми, т.е. $\Delta \nu z_i^2$ в выражении (9.21) будет равно 0, а $\beta_n \approx \beta_n^0$. Если же в состав комплекса входят лиганды с большим зарядом и абсолютная величина заряда комплекса превышает заряд иона металла, то $\Delta \nu z_i^2 < 0$ и $\beta_n < \beta_n^0$.

Рассмотрим пример расчета концентрационной константы образования комплекса, если известна величина термодинамической константы.

Пример 9.2. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ $\lg \beta_4^0 = 6,52$. Рассчитайте значение β_4 данного комплекса при $I = 0,20$.

Решение

Значение $\Delta \nu z_i^2$ для данного комплекса составит:

$$(-2)^2 - (+2)^2 - 4 \cdot (-1)^2 = -4.$$

Согласно уравнению (9.21),

$$\lg \beta_4 = 6,52 - 4 \cdot 0,511 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,20}}{1 + \sqrt{0,20}} - 0,2 \cdot 0,20 \right) = 5,97,$$

следовательно,

$$\beta_4 = 10^{5,97} = 9,3 \cdot 10^5.$$

9.4.4. Температура

Температура оказывает на процессы комплексообразования довольно сложное влияние, связанное, во-первых, с воздействием на собственно константу образования комплекса и, во-вторых, с протеканием побочных процессов (кислотно-основного взаимодействия, образования осадков, окисления лигандов или комплексообразователей кислородом воздуха и т.д.).

Если при образовании комплекса $\Delta H > 0$, то при повышении температуры устойчивость комплекса увеличивается, если же $\Delta H < 0$, то уменьшается. Чем больше абсолютное значение ΔH , тем сильнее температура влияет на константу образования комплекса. Если тепловой эффект реакции комплексообразования незначителен (10–15 кДж/моль), то влиянием температуры на константу образования можно пренебречь. У аммиачных и некоторых других комплексов с незаряженными лигандами тепловой эффект реакции комплексообразования составляет 40–50 кДж/моль и более. Например, у иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\Delta H^0 = -62$ кДж/моль, а у иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\Delta H^0 = -84$ кДж/моль. Для таких комплексов изменение температуры приводит к более заметному изменению констант образования.

9.4.5. Побочные реакции

На равновесие комплексообразования могут оказывать влияние различные побочные реакции, протекающие в растворе (кислотно-основное взаимодействие, образование других комплексов или осадков, окислительно-восстановительные процессы). В данной главе мы рассмотрим влияние на устойчивость комплексов процессов протонирования лигандов и реакций комплексообразования ионов металлов с другими лигандами. Примеры совме-

стных процессов осаждения и комплексообразования, а также окислительно-восстановительных процессов и комплексообразования будут приведены в последующих главах.

Влияние рН на устойчивость комплексов зависит от природы лиганда и центрального иона. Если в состав комплекса в качестве лиганда входит более или менее сильное основание (например, анион слабой кислоты, молекулы NH_3 , этилендиамина и т.п.), то при понижении рН происходит протонирование таких лигандов и уменьшение молярной доли формы лиганда, участвующей в образовании комплекса (рис. 9.6). Равновесие комплексообразования при этом смещается в сторону разрушения комплекса. Влияние рН будет тем сильнее, чем больше сила данного основания (т.е. чем ниже величина K_a образующейся сопряженной кислоты) и чем меньше устойчивость комплекса. При повышении рН концентрация таких лигандов будет увеличиваться, поэтому возрастет и доля комплексов с большим координационным числом. Если в состав комплексного соединения в качестве лиганда входит очень слабое основание (анион сильной кислоты), то уменьшение рН практически не будет сказываться на устойчивости комплекса (если не учитывать изменение ионной силы раствора).

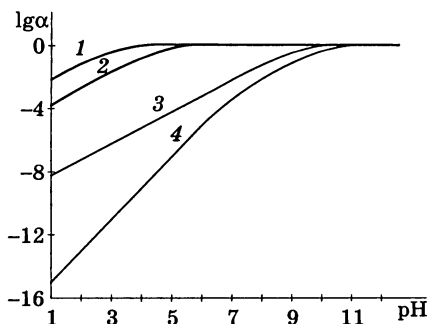


Рис. 9.6. Зависимость $\lg \alpha$ некоторых лигандов от рН:
1 — фторид; 2 — ацетат; 3 — аммиак; 4 — этилендиамин

При повышении рН может происходить разрушение комплексов, связанное с образованием гидроксокомплексов и гидроксидов металлов. Влияние рН будет тем заметнее, чем выше устойчивость образующихся гидроксокомплексов и чем ниже растворимость образующегося осадка.

Если в растворах наряду с интересующей нас реакцией комплексообразования протекают различные процессы, то для расчетов удобно использовать условные константы образования комплексов.

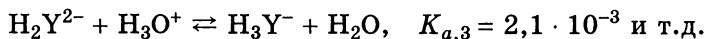
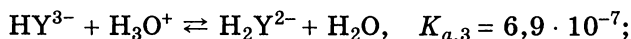
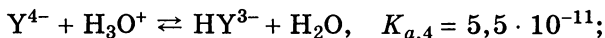
Пример 9.3. К раствору с концентрацией CaCl_2 $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при рН 10,0 добавили равный объем $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Чему равна равновесная концентрация Ca^{2+} в полученном растворе?

Решение

Выражение для константы образования комплекса иона кальция с ЭДТА имеет такой вид:

$$\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{Y}^{4-}]$, так как в растворе протекают следующие процессы:



Практически при рН 10 концентрация частиц H_2Y^{2-} и частиц, образующихся при дальнейшем протонировании, будет настолько мала, что ее можно больше не учитывать:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{ЭДТА}} \approx [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}].$$

Рассчитаем молярную долю Y^{4-} среди всех форм существования этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворе:

$$\alpha = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{ЭДТА}}} = \frac{K_{a,3}K_{a,4}}{K_{a,3}K_{a,4} + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a,3} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

При рН 10 $\alpha = 0,35$, т.е. 35 % присутствующей в растворе ЭДТА находится в виде Y^{4-} . Согласно табл. 9.2, $\beta(\text{CaY}^{2-}) = 5,0 \cdot 10^{10}$. Рассчитаем значение условной константы образования этого комплекса при рН 10:

$$\beta' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]C_{\text{ЭДТА}}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]\frac{[\text{Y}^{4-}]}{\alpha}} = \beta \cdot \alpha = 1,75 \cdot 10^{10}$$

Поскольку степень диссоциации комплекса достаточно мала,

$$[\text{CaY}^{2-}] = C_{\text{CaY}^{2-}} = 1,0 \cdot 10^{-2} / 2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Таким образом:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{1,75 \cdot 10^{10}}} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

9.4.6. Стерические факторы

Введение в молекулу лиганда радикалов затрудняет образование комплексов и уменьшает их устойчивость. В частности, этилендиамин образует с катионами металлов более прочные комплексы, чем тетраметилэтилендиамин $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Известно, что 1,10-фенантролин (см. § 9.5, табл. 9.4) образует прочные комплексы как с Fe(II), так и с Cu(I). Однако при введении в его молекулу заместителей в положения 2 и 9 становится невозможным присоединение трех молекул лиганда к Fe(II), в то время как взаимодействие двух молекул лиганда с Cu(I) не нарушается. Это позволяет использовать такой реагент для избирательного определения Cu(I).

9.5. Применение органических реагентов в аналитической химии

Органические реагенты — это органические соединения (мономерные или полимерные) различных классов, применяющиеся для обнаружения и количественного определения неорганических и органических веществ, а также для разделения, концентрирования, маскирования и других вспомогательных или предварительных операций, предшествующих определению веществ любыми методами либо сопровождающих его.

Органические реагенты в химическом анализе начали использовать достаточно давно. Уже в I в. была известна реакция для определения ионов Fe^{3+} при помощи папируса, пропитанного галловым экстрактом. В XVI–XVII вв. растительные экстракты использовались в качестве кислотно-основных индикаторов. Во второй половине XIX — начале XX в. были предложены: морин для флуоресцентного обнаружения Al^{3+} (1867);

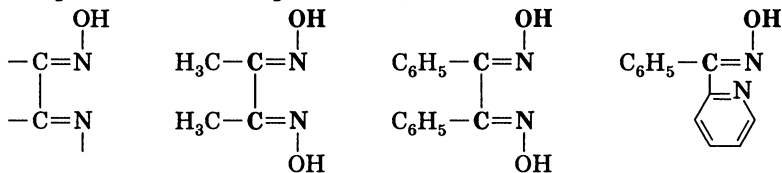
флуоресцеин в качестве кислотно-основного индикатора (1876); α -нитрозо- β -нафтол для определения Co^{2+} (1884); 1,10-фенантролин и 2,2'-дипиридил для определения Fe^{2+} (1888); диметилглиоксим для определения Ni^{2+} (1905). В 1920-е гг. для обнаружения ионов металлов стали использовать дитизон и 8-гидроксихинолин. С 1940-х гг. началось применение трилона Б и других комплексонов для титриметрического определения соединений различных металлов.

Одна из наиболее широких областей применения органических реагентов в аналитической химии — получение комплексных соединений с ионами металлов. Образующиеся продукты могут обладать ценными химико-аналитическими свойствами: одни из них интенсивно окрашены, причем характер окраски заметно отличается от окраски реагирующих веществ; другие способны не только поглощать электромагнитное излучение видимого диапазона, но и отдавать его в виде флуоресцентного излучения; третьи имеют очень малую растворимость в воде и т. д.

Для того чтобы органическое соединение могло выступать в роли органического реагента, в составе его молекулы должна присутствовать определенная совокупность функциональных групп, называемая функционально-аналитической группировкой.

Функционально-аналитическая группировка представляет собой совокупность функциональных групп, превращающая органическое соединение в реагент на определенное вещество или группу веществ.

Например, вещества, в молекуле которых присутствует группа атомов (I), взаимодействуют с ионами Ni^{2+} с образованием мало-растворимого хелата красного цвета:



(I) органические реагенты на Ni^{2+}

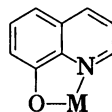
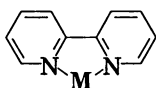
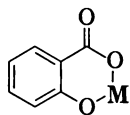
Органические вещества, содержащие группу (II), образуют хелаты с Cd^{2+} , группу (III) — с Fe^{3+} и т. д.:



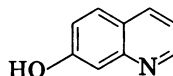
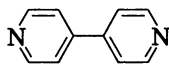
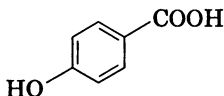
В связи с этим будет небезынтересным упомянуть то обстоятельство, что предназначение некоторых органических реагентов «закреплено» в их названии: алюминон, никелон, висмутол, магнизон, галлион и т.п.

Органические вещества в реакциях комплексообразования могут выступать в роли как монодентатных (например, пиридин), так и полидентатных лигандов. Большинство комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами представляют собой хелаты.

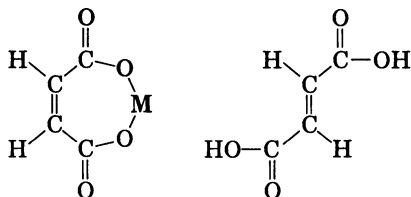
Для того чтобы молекула органического вещества смогла выступить в роли хелатообразующего лиганда, в ее составе должны быть по крайней мере два электронодонорных гетероатома. Функциональные группы, участвующие во взаимодействии с ионом металла при образовании хелатов, можно разделить на две группы. Представители первой группы имеют в своем составе атомы, способные быть донорами неподеленной электронной пары ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{N}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и т.п.), а представители второй обладают кислотными свойствами ($-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{AsO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{OH}$). Кроме того, группы, участвующие в образовании хелата, должны располагаться в молекуле таким образом, чтобы при их взаимодействии с ионом металла мог образоваться устойчивый цикл. Обычно в состав хелатов входят пяти- либо шестичленные циклы (*правило Л.А. Чугаева*), реже — четырех- и семичленные. Образование таких циклов является термодинамически наиболее выгодным, так как в них имеет место самое малое угловое напряжение. Например, салициловая кислота, 2,2'-дипиридил или 8-гидроксихинолин являются хелатообразующими лигандами:



В то же время 4-гидроксибензойная кислота, 4,4'-дипиридил и 7-гидроксихинолин хелатов не образуют:



Дианион малеиновой кислоты, имеющий *цис*-конфигурацию, образует хелаты, а его *транс*-изомер — дианион фумаровой кислоты — нет:



Чугаев Лев Александрович

(1873–1922)

Родился в Москве. После окончания Московского университета (1895) работал в Бактериологическом институте, а с 1900 г. — в Московском университете. В 1908–1922 гг. работал в Петербургском университете. Основатель и директор (с 1918 г.) Института по изучению платины и других благородных металлов.

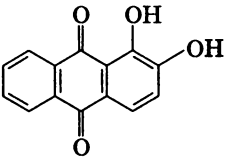
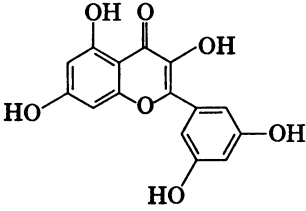
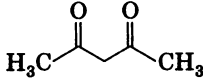
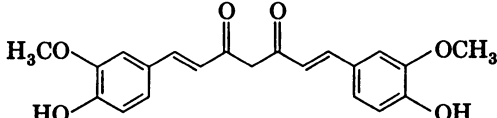
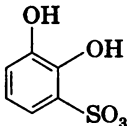
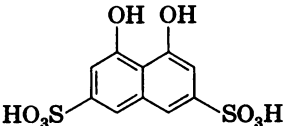
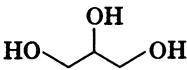
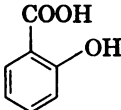
Научные работы Л.А. Чугаева относятся к различным областям химии: он изучал аналитическую и биологическую активность органических соединений, разработал метод превращения спиртов

в углеводороды термическим разложением метилсантогенатов, открыл аномальную вращательную дисперсию органических молекул с двумя асимметрическими центрами с противоположными знаками вращения. Всемирное признание получили его работы по химии комплексных соединений. Так, в 1906 г. им было установлено правило, согласно которому наиболее устойчивые комплексные соединения содержат пяти- или шестичленные циклы. Предложил чувствительные реагенты на элементы VIII группы периодической системы, в частности, диметилглиоксим — на никель (реагент Чугаева).

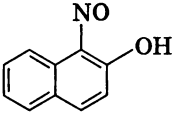
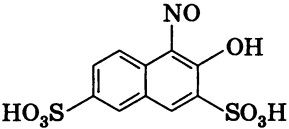
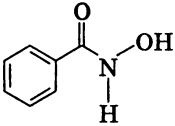
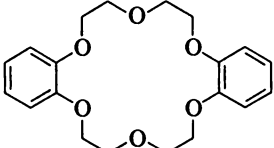
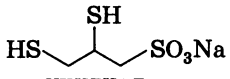
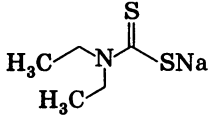
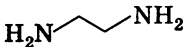
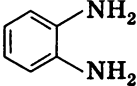
Хелатообразующие органические реагенты обычно классифицируют в зависимости от типа атомов, участвующих в комплексообразовании с ионом металла. Различают лиганды с одинаковыми (O,O; N,N; S,S) и разными (O,N; O,S; N,S) донорными атомами. Формулы некоторых хелатообразующих органических реагентов приведены в табл. 9.4.

Таблица 9.4

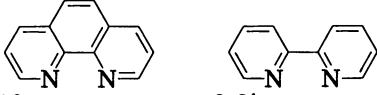
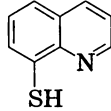
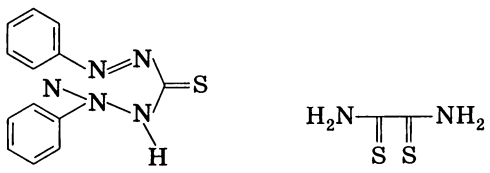
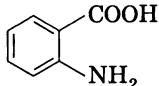
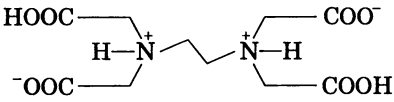
Некоторые хелатообразующие органические реагенты

Класс соединений	Примеры реагентов
<i>Лиганды с одним типом донорных атомов</i>	
О,О-лиганды	
Гидроксикиноны	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>ализарин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>морин</p> </div> </div>
β-Дикетоны	<div style="text-align: center;">  <p>ацетилацетон</p> </div>
β-Дикетоны	<div style="text-align: center;">  <p>куркумин</p> </div>
Полифенолы	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>тирон (тайрон)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>хромотроповая кислота</p> </div> </div>
Многоатомные спирты	<div style="text-align: center;">  <p>глицерин</p> </div>
Фенолокислоты	<div style="text-align: center;">  <p>салициловая кислота</p> </div>

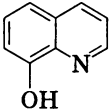
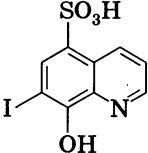
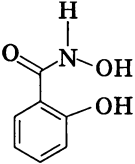
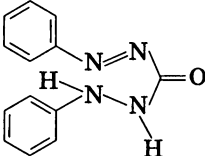
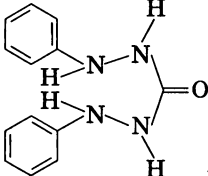
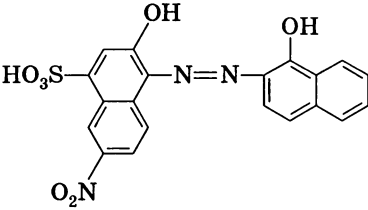
Продолжение табл. 9.4

Класс соединений	Примеры реагентов
<p>Нитрозофенолы</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>α-нитрозо-β-нафтол</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>нитрозо-R-соль</p> </div> </div>
<p>Гидроксамовые кислоты</p>	<div style="text-align: center;">  <p>бензгидроксамовая кислота</p> </div>
<p>Краун-эфиры</p>	<div style="text-align: center;">  <p>18-добензокраун-6</p> </div>
S,S-лиганды	
<p>Дитиолы</p>	<div style="text-align: center;">  <p>унитиол</p> </div>
<p>Производные дитиокарбаминовой кислоты</p>	<div style="text-align: center;">  <p>диэтилдитиокарбамат натрия</p> </div>
N,N-лиганды	
<p>Диамины</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>этилендиамин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>o-фенилендиамин</p> </div> </div>

Продолжение табл. 9.4

Класс соединений	Примеры реагентов
Диоксимы	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ диметилглиоксим
N-Содержащие гетероциклы	 1,10-фенантролин 2,2'-дипиридил
Лиганды с разными донорными атомами O,S-лиганды	
Меркаптокарбоновые кислоты	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ меркаптоуксусная кислота
N,S-лиганды	
Производные 8-меркаптохинолина	 8-меркаптохинолин
Гидразиды и амиды тиокарбоновых кислот	 дитизон рубеноводородная кислота
O,N-лиганды	
Аминокислоты	 антраниловая кислота
Полиаминокарбоновые кислоты	 этилендиаминтетрауксусная кислота

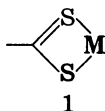
Окончание табл. 9.4

Класс соединений	Примеры реагентов
Производные 8-гидроксихинолина	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>8-гидроксихинолин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>феррон</p> </div> </div>
Гидроксиксимы	<div style="text-align: center;">  <p>салицилальдоксим</p> </div>
Гидразиды	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>дифенилкарбазон</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>дифенилкарбазид</p> </div> </div>
Гидроксиазосоединения	<div style="text-align: center;">  <p>эриохром черный Т</p> </div>

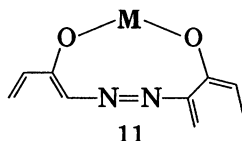
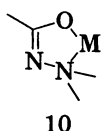
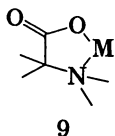
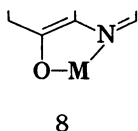
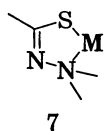
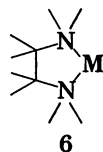
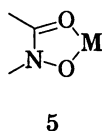
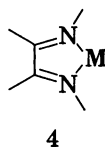
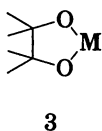
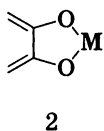
Ниже показаны некоторые из видов хелатных циклов, образующихся при взаимодействии органических реагентов с ионами металлов. Цикл (1) образуют производные дитиокарбаминной кислоты, (2) — *o*-дифенолы, (3) — вещества, содержащие α -диольную группировку, (4) — диоксимы, (5) — производные гидроксисоединений, (6) — 1,2-диамины, (7) — дитизон и аналогичные

соединения, (8) — 8-гидроксихиолин и его производные, (9) — аминокарбоновые кислоты, (10) — карбазиды, (11) — гидроксизасоединения, (12) — гидроксхиноны, (13) — хромотроповая кислота и ее производные, (14) — β -дикетоны, (15) — салициловая кислота и ее производные, (16) — *o*-нитрозофенолы:

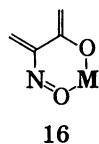
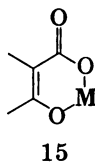
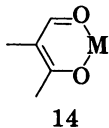
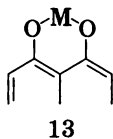
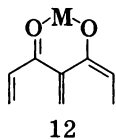
□ четырехчленные циклы:



□ пятичленные циклы:



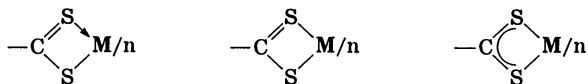
□ шестичленные циклы:



Устойчивость хелата возрастает по мере увеличения числа циклов в его молекуле. Например, этилендиамин образует с Cu(II) один пятичленный цикл ($\lg \beta = 10,72$), диэтилентриамин — два пятичленных цикла ($\lg \beta = 15,9$), а триэтилентетрамин — три пятичленных цикла ($\lg \beta = 20,5$).

Ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, часто обозначают стрелкой \rightarrow , показывающей переход электронов от донорного центра лиганда к иону металла. Поскольку такие связи ничем не отличаются от обычных ковалентных связей, их можно обозначать и обычной черточкой. Таким образом, структуру хелата, образующегося при взаимодействии

иона металла, например, с производными дитиокарбаминовой кислоты, можно представить тремя способами:



В табл. 9.5 приведены примеры использования хелатообразующих органических реагентов в аналитической химии.

Таблица 9.5

Примеры использования хелатообразующих органических реагентов в аналитической химии

Область применения или функция	Примеры реагентов
Обнаружение и идентификация	Диметилглиоксим (Ni^{2+}), дифенилкарбазид (Hg^{2+}), рубановодородная кислота (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})
Маскирование	ЭДТА, тартраты, цитраты
Экстрагирование	Дитизон, 8-гидроксихинолин, N,N-диэтилдитиокарбаматы
Хроматография	β -Дикетоны, 8-гидроксихинолин, 1,10-фенантролин
Осадители	8-Гидроксихинолин, диметилглиоксим, антрапиловая кислота
Титранты	ЭДТА
Металлохромные индикаторы	Эриохром черный Т, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый
Фотометрические реагенты	Тиомочевина, 1,10-фенантролин, пиридилазорезорцин (ПАР), пиридилазонафтол (ПАН)
Флуоресцентные реагенты	Морин, 8-гидроксихинолин, люмогаллион
Компоненты ионоселективных электродов	Краун-эфиры

В зависимости от их использования к химико-аналитическим свойствам органических реагентов предъявляют различные требования.

Так, реагенты для гравиметрического определения должны образовывать достаточно малорастворимые кристаллические

осадки с определяемыми веществами, но при этом сами хорошо растворяются в воде, а также обладать большой молярной массой. Растворимость органических реагентов определяется числом доступных для гидратации функциональных групп: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Хелаты таких реагентов могут быть малорастворимыми в воде, так как при образовании комплексов гидратирующиеся группировки оказываются полностью блокированными. Например, натриевая соль антраниловой кислоты (см. табл. 9.4) хорошо растворима в воде. Однако комплексы данного вещества с большинством двухвалентных металлов малорастворимы в воде, так как оба гидрофильных центра в продукте реакции заблокированы.

Реагенты для фотометрического определения должны обладать интенсивной окраской — либо окраска должна появляться при их взаимодействии с определяемыми веществами. Если фотометрическое определение проводится в водном растворе, то образующийся хелат должен быть хорошо растворим в воде. Повышению растворимости, как уже отмечалось выше, способствует наличие в молекуле реагента гидрофильных функциональных групп. Например, ализарин практически нерастворим в воде, в то время как его сульфопроизводное — ализарин-3-сульфооксида — растворимо в воде.

Металлохромные индикаторы должны образовывать с катионами металлов растворимые комплексные соединения, цвет которых отличается от цвета свободного индикатора. Комплексы металлов с титрантом должны быть более устойчивыми, чем комплексы с индикатором.

Применение органических реагентов в аналитической химии не ограничивается реакциями комплексообразования: некоторые реагенты образуют с определяемыми ионами малорастворимые простые соли, например катион K^+ образует малорастворимую соль с тетрафенилборат-ионом, а сульфат-ион — с дикатионом бензидина.

Известны органические реагенты, принимающие участие в окислительно-восстановительных реакциях. Такие реагенты используются в качественном анализе (например, дифенилкарбазид при определении $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), для маскирования мешающих ионов (аскорбиновая кислота) либо как окислительно-восстановительные индикаторы (дифениламин и др.).

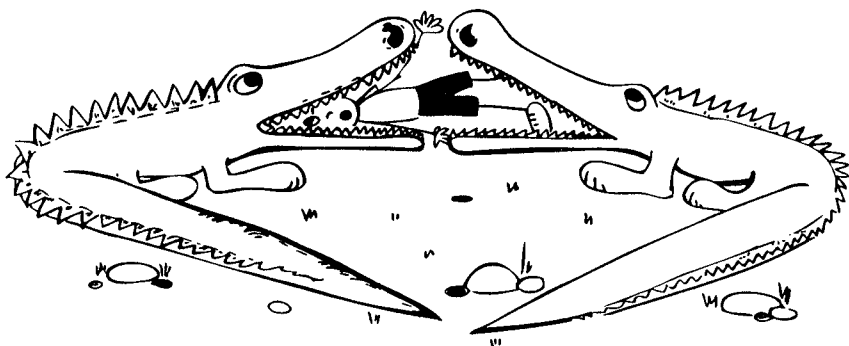
Иногда при взаимодействии органического реагента с определяемыми ионами образуются новые органические вещества с характерными химико-аналитическими свойствами: например, при взаимодействии нитрит-ионов в кислой среде с первичными ароматическими аминами образуются соли диазония, которые затем реагируют с фенолами или ароматическими аминами с образованием азокрасителей.

Некоторые органические реагенты участвуют в каталитических реакциях. В частности, при окислении люминола (гидразида 3-аминофталево́й кислоты) пероксидом водорода при $\text{pH} > 8,5$ возникает хемилюминесценция. Этот процесс катализируют микроколичества некоторых металлов, например Cu^{2+} . Люминол используется для хемилюминесцентного определения катионов металлов.

Органические реагенты применяют также в качестве кислотно-основных, осадительных и адсорбционных индикаторов и т.д.

Глава 10

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ



Синий краб — он приснился мне во сне.
У него восемь лап,
Две огромные клешни
И серебряные звезды на спине.

В. Крапивин

10.1. Общая характеристика методов комплексометрического титрования

Термином *комплексометрическое титрование* обозначают группу титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования растворимых в воде комплексных соединений.

К реакциям, применяемым в комплексометрическом титровании, предъявляют те же требования, что и к реакциям, используемым в других титриметрических методах анализа: большая константа равновесия, стехиометричность, протекание с приемлемой скоростью при обычных условиях, возможность обнаружения конечной точки титрования.

Из огромного числа реакций комплексообразования ионов металлов с монодентатными лигандами всего лишь несколько подходят для титриметрии. К ним относятся, в частности, реакции образования галогенидных и некоторых других комплексов ртути (II), положенные в основу меркуриметрического титрования, а также цианидных (цианидометрия) и фторидных (фторидометрия) комплексов ряда металлов. Причина столь редкого использования монодентатных лигандов в качестве титрантов заключается в том, что при взаимодействии с ними ионы металлов образуют не один, а несколько комплексов. Если устойчивость этих комплексов отличается незначительно, то в процессе титрования концентрация катионов металла будет изменяться плавно, а значит, скачки титрования будут отсутствовать. Для появления скачка титрования необходимо, чтобы устойчивость одного из образующихся комплексов заметно отличалась от устойчивости других. В качестве примера можно рассмотреть процессы образования хлоридных комплексов ртути (II) и аммиачных комплексов цинка. Устойчивость комплекса HgCl_2 заметно выше устойчивости комплексов, образующихся при его дальнейшем взаимодействии с Cl^- ($\lg K_1 = 6,74$; $\lg K_2 = 6,48$; $\lg K_3 = 0,95$; $\lg K_4 = 1,05$), вследствие чего этот комплекс будет доминировать в растворе в широком интервале концентраций лиганда (см. рис. 9.3 и 9.5). У аммиачных комплексов цинка устойчивость примерно одинакова ($\lg K_1 = 2,18$; $\lg K_2 = 2,25$; $\lg K_3 = 2,50$; $\lg K_4 = 2,15$; $\lg K_5 = 0,38$; $\lg K_6 = 3,29$), поэтому при взаимодействии катионов Zn^{2+} с аммиаком всегда образуется смесь комплексов,

если только аммиак не добавлен в большом избытке (рис. 10.1). Таким образом, определение катионов Zn^{2+} путем титрования их раствором NH_3 оказывается невозможным.

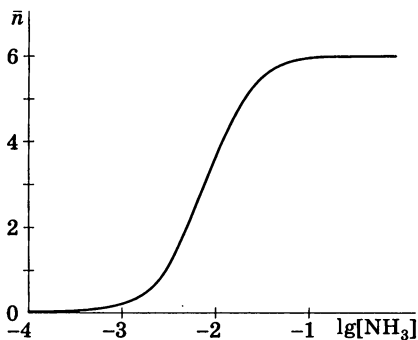


Рис. 10.1. Кривая образования аммиачных комплексов цинка

Процесс комплексометрического титрования катионов металла, протекающий с образованием нескольких комплексов, похож на алкалиметрическое определение смеси кислот. Как было показано в главе 8, для того, чтобы оттитровать одну кислоту в присутствии другой с погрешностью менее 1 %, необходимо, чтобы их константы кислотности отличались на 4 порядка и более. То же самое справедливо и в отношении ступенчатых констант образования комплексов.

В отличие от монодентатных лигандов полидентатные хелатообразующие лиганды, как правило, взаимодействуют с катионами металлов с образованием единственного комплекса с соотношением компонентов 1:1. Кроме того, вследствие хелатного эффекта комплексы катионов металлов с такими лигандами более устойчивы, чем комплексы с аналогичными монодентатными лигандами. Среди хелатообразующих лигандов наибольшее значение с точки зрения использования в титриметрии имеют различные полиаминокарбоновые кислоты, в частности, этилендиаминтетрауксусная кислота.

10.2. Меркуриметрическое титрование

Среди методов комплексометрического титрования, основанных на реакциях комплексообразования с участием монодентатных лигандов, практическое значение в фармации имеет меркуриметрия.

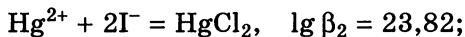
Меркуриметрическое титрование — титриметрический метод анализа, основанный на образовании растворимых комплексных соединений ртути (II).

Основная область применения меркуриметрического титрования — определение галогенид-ионов. Кроме того, данный метод анализа может быть использован для определения цианидов и тиоцианатов, а также некоторых органических серосодержащих соединений.

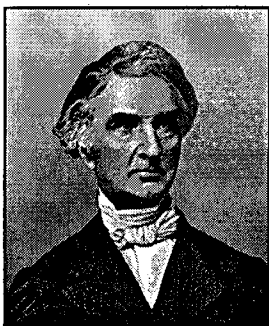
Меркуриметрическое определение хлорид- и бромид-ионов основано на следующих реакциях:



В случае иодидов определение может быть основано как на образовании малорастворимого в воде, но растворимого в органических растворителях незаряженного комплекса HgI_2 , так и на образовании хорошо растворимого в воде комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



Первая методика меркуриметрического определения KI, основанная на реакции образования $[\text{HgI}_4]^{2-}$, была опубликована в 1832 г. В 1853 г. Ю. Либих предложил использовать $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ для определения хлоридов. На первых этапах применение меркуриметрии ограничивалось отсутствием надежного индикатора (например, Ю. Либих использовал для обнаружения конечной точки титрования мочевины). Нитропруссид натрия был предложен в качестве индикатора меркуриметрического титрования лишь в 1918 г., а дифенилкарбазон — в 1933 г.



Либих (Liebig) Юстус

(1803–1873)

Немецкий химик. Учился в Бонском и Эрлангенском университетах, а также в Сорбонне. Преподавал в Гессенском и Мюнхенском университетах.

Один из крупнейших химиков-органиков за всю историю развития этой науки. Внес большой вклад в развитие агрохимии, биохимии, а также аналитической химии. Учениками Ю. Либиха были А. Кекуле, К.М. Фрезениус, Г. Фелинг, Ш. Жерар и многие другие известные химики. Начало карьеры Ю. Либиха связано с фармацевцией: до поступления в университет он работал практикантом в аптеке своего отца.

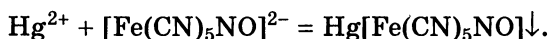
В качестве титранта при меркуриметрическом титровании используют $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Стандартный раствор этого вещества является вторичным. Исходным веществом для его приготовления обычно является кристаллогидрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Данное вещество плохо растворимо в воде, поэтому его растворяют в небольшом количестве азотной кислоты. После того как вся соль растворится, раствор разбавляют водой до нужного объема. Для стандартизации раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ используют NaCl или стандартный раствор NH_4SCN .

В качестве индикатора в меркуриметрии чаще всего используют дифенилкарбазон (либо дифенилкарбазид). Данный реагент (см. 4.4.6, табл. 9.4) образует с ионами Hg^{2+} комплексное соединение фиолетового цвета, окраска же самого индикатора — желтая. Дифенилкарбазон представляет собой слабую кислоту, поэтому его взаимодействие с ионами Hg^{2+} зависит от pH. В случае титрования хлоридов оптимальное значение pH находится в диапазоне от 1,5 до 2 (верхний предел может быть расширен до 4). В более кислой среде чувствительность индикатора уменьшается: определяемое вещество при этом будет перетитровано. При увеличении pH индикатор начинает образовывать с Hg^{2+} окрашенное соединение еще до достижения точки эквивалентности, вследствие чего определяемое вещество оказывается недотитрованным. Для создания оптимального значения pH к титруемому раствору добавляют азотную кислоту, как правило, до концен-

трации 0,02–0,04 моль/л. При определении бромидов оптимальная концентрация HNO_3 в растворе составляет 0,15–0,2 моль/л. В случае обнаружения конечной точки титрования с помощью дифенилкарбазида определение проводят в слабокислой или нейтральной среде.

Для обнаружения конечной точки титрования в меркуриметрии часто используют смешанный индикатор, состоящий из дифенилкарбазона и бромфенолового синего. Последний улучшает обнаружение конечной точки титрования и, кроме того, позволяет контролировать рН. Титрование со смешанным индикатором проводят при рН 3,0–3,5. Интервал рН при переходе окраски бромфенолового синего составляет 3,0–3,6. К титруемому раствору, содержащему смешанный индикатор, по каплям добавляют 0,05 М HNO_3 до перехода окраски раствора из синей в желтую, после чего добавляют еще немного кислоты (1 мл на 100 мл раствора). Если исходный титруемый раствор имеет рН < 3, то вначале к нему добавляют 0,025 М NaOH до появления синей окраски, а затем подкисляют, как описано выше.

Еще одним используемым в меркуриметрическом титровании индикатором является нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. При взаимодействии данного вещества с ионами Hg^{2+} образуется белый мелкокристаллический осадок:



В отличие от дифенилкарбазона и дифенилкарбазида нитропруссид натрия можно использовать для обнаружения конечной точки титрования сильноокислых растворов.

Меркуриметрия является альтернативным (по отношению к аргентометрии) методом определения галогенидов и достаточно широко используется в фармацевтическом анализе, в особенности при контроле качества лекарственных средств непосредственно в аптеках. Этот метод, во-первых, дешевле, а во-вторых, позволяет использовать прямое титрование для анализа кислых растворов. Основным недостатком меркуриметрического титрования заключается в токсичности титранта (однако в отличие от меркурометрического титрования, которое будет рассмотрено в главе 13, в меркуриметрическом, по крайней мере, не приходится иметь дело с металлической ртутью).

Пример 10.1. Навеску образца бромида триметилцетиламмония ($M = 364,5$ г/моль) массой $0,8720$ г растворили в смеси этанола с хлороформом. К полученному раствору добавили 2 мл 1% HNO_3 и необходимое количество дифенилкарбазида. Для титрования смеси было израсходовано $19,50$ мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Рассчитайте массовую долю бромида триметилцетиламмония в образце, если для титрования навески NaCl массой $0,1520$ г было израсходовано $23,70$ мл используемого стандартного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Решение

Вначале рассчитаем молярную концентрацию $1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в используемом для титрования стандартном растворе:

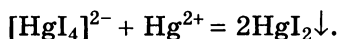
$$C(1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,1520 \cdot 10^3}{58,44 \cdot 23,70} = 0,1097 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, массовая доля бромида триметилцетиламмония в анализируемом образце составляет:

$$\omega = \frac{0,1097 \cdot 19,50 \cdot 10^{-3} \cdot 364,5}{0,8720} \cdot 100 \% = 89,42 \%. \quad \underline{\hspace{10em}}$$

Меркуриметрическое определение иодид-ионов имеет ряд особенностей и может быть основано, как уже было показано ранее, на реакции образования HgI_2 либо $[\text{HgI}_4]^{2-}$. В первом случае конечную точку титрования обнаруживают, например, с помощью дифенилкарбазона. Образующийся оранжево-красный осадок HgI_2 адсорбирует индикатор и мешает обнаружению конечной точки титрования. При добавлении к титруемому раствору диоксиана, этанола или ацетона HgI_2 растворяется с образованием бесцветного или бледно-желтого раствора и не влияет на обнаружение конечной точки титрования.

Если для определения иодид-иона используется реакция образования бесцветного тетраиодомеркурат(II)-аниона, то титрование заканчивают при появлении исчезающего красного помутнения раствора, обусловленного реакцией



Фактор эквивалентности иодид-иона при первом варианте его меркуриметрического определения равен 1, а при втором — 2 (при условии, что фактор эквивалентности титранта равен 1/2).

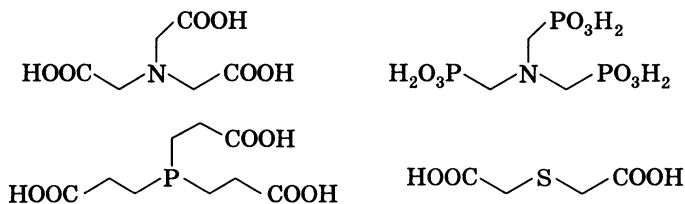
10.3. Комплексометрическое титрование

Весной 1945 г. швейцарский химик Герольд Шварценбах (*Schwarzenbach*) (1904–1978) выступил на заседании Швейцарского химического общества с докладом «Кислоты, основания и комплексообразователи», в котором он показал, что при титровании солей тяжелых металлов растворами щелочных солей этилендиаминтетрауксусной или нитрилотриуксусной кислоты в области точки эквивалентности происходит резкое изменение рН. Это сообщение послужило отправной точкой для развития нового титриметрического метода анализа — комплексометрии. В настоящее время *комплексометрическим титрованием* называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании хелатов при взаимодействии катионов металлов с комплексонами. Само понятие «комплексон» тоже было введено в химию Г. Шварценбахом: так он предлагал называть органические лиганды из группы полиаминополиуксусных кислот, содержащие иминодиуксусный фрагмент — $N(CH_2COOH)_2$, связанный с различными алифатическими и ароматическими радикалами.

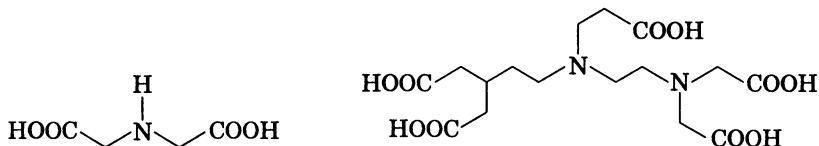
10.3.1. Понятие о комплексонах

Комплексоны — это органические соединения, в молекулах которых содержится большое число основных донорных центров и кислотных функциональных групп, расположенных так, что при их взаимодействии с катионами металлов образуются высокоустойчивые внутрикислотные соединения, содержащие не менее двух циклов. В качестве основных донорных центров в молекулах комплексонов выступают атомы азота, фосфора или серы. Кислотные центры обычно представлены карбоксильными или

фосфоновыми группами. Ниже приведены формулы некоторых простейших комплексонов:



Максимально возможная дентатность у различных комплексонов может изменяться в пределах от 3 до 8:



иминодиуксусная кислота
(тридентатный лиганд)

диэтиленetriаминпентауксусная кислота
(октадентатный лиганд)

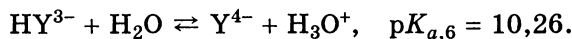
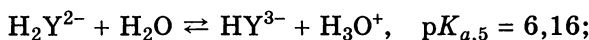
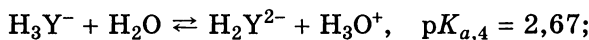
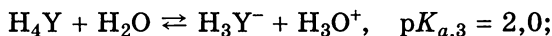
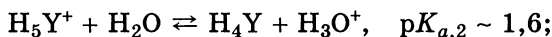
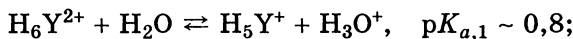
В титриметрии наибольшее значение имеют комплексоны, относящиеся к аминополикарбоновым кислотам, а среди представителей данной группы соединений, в свою очередь, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль.

Нитрилтриуксусная и этилендиаминтетрауксусная кислоты были синтезированы еще в конце XIX в. В 30-х гг. XX в. была обнаружена их способность реагировать с катионами металлов с образованием устойчивых водорастворимых комплексов, вследствие чего данные вещества стали использовать для уменьшения жесткости воды.

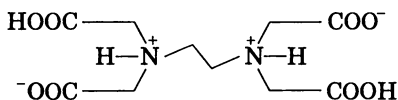
10.3.2. Свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее взаимодействие с катионами металлов

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) представляет собой белое кристаллическое негигроскопичное вещество, мало растворимое в воде и этаноле. Растворимость ЭДТА в воде минимальна при pH 1,6–1,8, когда молярная доля незаряженных частиц ЭДТА достигает максимальных значений, и увеличивается при уменьшении или увеличении pH, что связано с возрастанием степени ионизации данного вещества.

ЭДТА (H_4Y) является четырехосновой кислотой (см. пример 9.3), а если рассматривать в качестве исходной протонированную структуру H_6Y^{2+} , то шестиосновой:

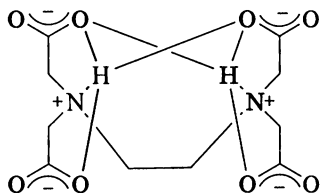


Нейтральная форма ЭДТА имеет цвиттер-ионную структуру:



Первый и второй протоны у H_4Y отщепляются от карбоксильных групп, поэтому у дианиона ЭДТА карбоксильные группы депротонированы, а атомы азота остаются протонированными. Третий и четвертый протоны отщепляются от N—H-кислотных центров.

Анионы ЭДТА имеют сложное строение, так как протонизированные атомы водорода могут образовывать внутримолекулярные водородные связи —N—H...O, что приводит к формированию циклов. Например, одна из форм аниона H_2Y^{2-} имеет следующее строение:



На рис. 10.2 приведена зависимость состава водных растворов ЭДТА от pH.

Частицы H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y и H_3Y^- имеют близкие значения констант кислотности, поэтому при pH 1–2 в растворе будет находиться их смесь. При pH 3–6 в растворе преобладает анион H_2Y^{2-} ,

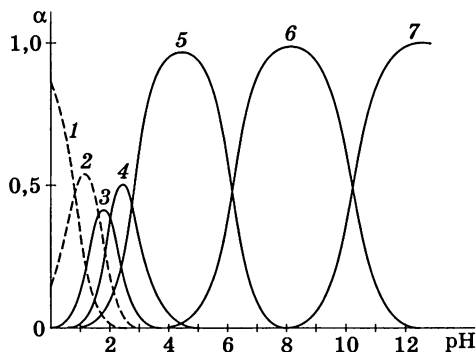


Рис. 10.2. Распределительная диаграмма для ЭДТА:
 1 — H_6Y^{2+} ; 2 — H_5Y^+ ; 3 — H_4Y ; 4 — H_3Y^- ; 5 — H_2Y^{2-} ; 6 — HY^{3-} ; 7 — Y^{4-} ;
 пунктиром обозначены кривые распределения протонированных форм

в области pH 6–10 — HY^{3-} , а при pH > 10,5 — Y^{4-} . При построении кривых комплексометрического титрования и выборе индикатора для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования нам понадобятся величины $\alpha(\text{Y}^{4-})$ для различных значений pH. С необходимостью такой информации мы уже сталкивались в предыдущей главе, когда рассчитывали величину условной константы образования комплекса Ca^{2+} с ЭДТА (см. пример 9.3). В общем случае (если рассматривать ЭДТА как шестисловную кислоту) значение $\alpha(\text{Y}^{4-})$ можно рассчитать по формуле

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,6}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^6 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^5 + K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+]^4 + \dots + K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,6}}$$

По мере увеличения pH формула для расчета $\alpha(\text{Y}^{4-})$ будет упрощаться. Например, как следует из рис. 10.2, при pH > 8 можно пренебречь присутствием в растворе частиц H_6Y^{2+} — H_2Y^{2-} . Формула для расчета $\alpha(\text{Y}^{4-})$ при этом сокращается:

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{K_{a,6}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,6}}$$

или

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{a,6} - \text{pH}}}$$

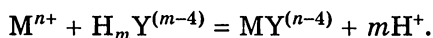
Величины $\alpha(Y^{4-})$ и $\lg\alpha$ при различных значениях рН приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

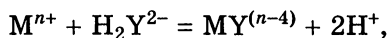
Значения α и $\lg\alpha$ аниона Y^{4-} при различных значениях рН

рН	α	$\lg\alpha$	рН	α	$\lg\alpha$
1,0	$1,1 \cdot 10^{-18}$	-18,0	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-2,27
2,0	$3,0 \cdot 10^{-14}$	-13,5	8,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-1,77
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	-10,6	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-1,28
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	-8,44	9,5	$1,5 \cdot 10^{-1}$	-0,83
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	-6,45	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-0,45
6,0	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-4,65	10,5	$6,4 \cdot 10^{-1}$	-0,20
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-3,31	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-7,2 $\cdot 10^{-2}$
7,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-2,78	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$	-7,8 $\cdot 10^{-3}$

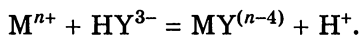
ЭДТА образует комплексы с катионами практически всех металлов. Реакцию комплексообразования (без учета того, что катион металла находится в растворе в виде аквакомплекса) можно описать следующим уравнением:



Например, при рН 5, когда ЭДТА находится в растворе в виде H_2Y^{2-} , это уравнение будет выглядеть так:



а при рН 9



ЭДТА является гексадентатным лигандом и в подавляющем большинстве случаев взаимодействует с катионами металлов в молярном соотношении 1:1. Структура комплекса, образованного катионом металла и анионом Y^{4-} , показана на рис. 10.3. Во взаимодействии с катионом металла принимают участие атомы

азота, имеющие неподделенные электронные пары, и четыре атома кислорода различных карбоксильных групп:

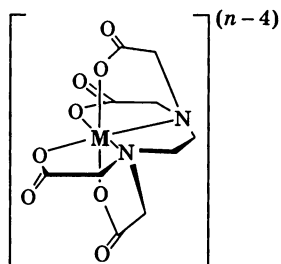


Рис. 10.3. Структура комплекса металла с ЭДТА

В структуре образующегося внутрикомплексного соединения имеются пять пятичленных циклов, что делает его очень устойчивым. Комплексы ЭДТА с бесцветными катионами не имеют окраски, а комплексы с катионами, образующими окрашенные аквакомплексы, окрашены. Например, NiY^{2-} — синий, CrY^- — фиолетовый.

Значения констант образования комплексов некоторых металлов с ЭДТА приведены в табл. 9.2. Катионы щелочных металлов образуют неустойчивые комплексы с ЭДТА только в сильнощелочных растворах. Например, для комплекса NaY^{3-} $\lg \beta = 1,7$; для KY^{3-} $\lg \beta = 0,8$. Относительно невысока устойчивость и у комплексов щелочноземельных металлов. Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА, как правило, повышается по мере увеличения заряда иона металла. Так, ионы Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} или Fe^{3+} образуют комплексы, величины констант образования превышают 10^{20} .

Комплексы состава $\text{MY}^{(n-4)}$ называют нормальными. В кислых средах могут образовываться также протонированные комплексы, а в щелочной среде — гидроксокомплексы. Протоны при образовании таких комплексов присоединяются к атомам кислорода в анионе ЭДТА, а гидроксильные группы — к катиону металла. Устойчивость протонированных и гидроксокомплексов значительно ниже, чем у нормальных, например, величины $\lg \beta$ CrY^- , CrHY и Cr(OH)Y^{2-} равны соответственно 23,4; 1,95 и 7,39, поэтому практического значения такие комплексы не имеют.

Некоторые катионы металлов могут образовывать с ЭДТА комплексы с соотношением компонентов, отличающимся от 1:1, но они также малоустойчивы.

На устойчивость комплексов катионов металлов с ЭДТА влияют вещества, взаимодействующие с катионами металла либо с анионом Y^{4-} . При уменьшении pH происходит протонирование лиганда, а при увеличении pH могут образовываться гидросокомплексы металлов и малорастворимые гидроксиды. При взаимодействии с NH_3 и другими реагентами, входящими в состав буферного раствора, используемого для создания определенного значения pH, происходит образование комплексов катиона металла с этими реагентами. Все это приводит к уменьшению устойчивости комплексов металла с ЭДТА.

Устойчивость комплексов катионов металлов с ЭДТА удобно описывать с помощью условных констант образования, о чем уже упоминалось в предыдущей главе. Такие константы описываются выражением

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_M \alpha_{Y^{4-}} \quad (10.1)$$

и могут быть использованы лишь при тех условиях (pH, концентрация постороннего лиганда), для которых они рассчитаны. Если ни катион, ни анион не вступают в побочные реакции, то $\alpha_M = \alpha_{Y^{4-}} = 1$ и $\beta'_{MY} = \beta_{MY}$. Увеличение степени протекания побочных реакций приводит к уменьшению величины условной константы образования.

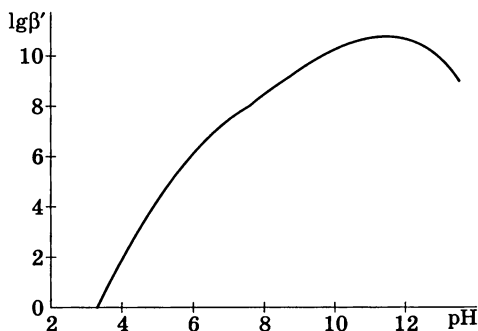


Рис. 10.4. Зависимость величины логарифма условной константы образования комплекса CaY^{2-} от pH

На рис. 10.4 показано влияние pH на величину $\lg\beta'$ комплекса CaY^{2-} . Устойчивость этого комплекса максимальна при pH 11–12. Уменьшение величины $\lg\beta'$ при понижении pH связано с протонированием аниона Y^{4-} . При повышении pH устойчивость комплекса уменьшается из-за взаимодействия ионов Ca^{2+} с OH^- с образованием гидроксокомплексов. Устойчивость гидроксидных комплексов кальция невелика, поэтому уменьшение $\lg\beta'$ для них в щелочной среде выражено не так заметно, как в кислой.

10.3.3. Кривая комплексометрического титрования

Кривая комплексометрического титрования обычно представляет собой зависимость $pM = -\lg[M]$ от степени оттитрованности. В качестве примера рассмотрим кривую титрования $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Zn}^{2+}$ раствором ЭДТА с такой же молярной концентрацией растворенного вещества. Титрование проводится в аммиачном буферном растворе, pH которого равен 9,50, а концентрация $\text{NH}_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Поскольку $C(\text{NH}_3)$ значительно больше $C(\text{Zn}^{2+})$, будем считать, что $[\text{NH}_3] \approx C(\text{NH}_3)$. Константа образования комплекса ZnY^{2-} равна $3,2 \cdot 10^{16}$, а ее десятичный логарифм составляет 16,50 (табл. 9.2). Для расчетов нам понадобится величина логарифма условной константы образования комплекса ZnY^{2-} при pH 9,50 и $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Такую константу можно рассчитать по формуле

$$\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = \beta_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot \alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}, \quad (10.1)$$

откуда

$$\lg\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = \lg\beta_{\text{ZnY}^{2-}} + \lg\alpha_{\text{Zn}} + \lg\alpha_{\text{Y}^{4-}}. \quad (10.2)$$

Катион цинка образует аммиачные комплексы, содержащие от 1 до 6 молекул лиганда. Общие константы образования этих комплексов таковы: $\beta_1 = 1,5 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2,7 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 8,5 \cdot 10^6$; $\beta_4 = 1,2 \cdot 10^9$; $\beta_5 = 2,9 \cdot 10^9$; $\beta_6 = 5,6 \cdot 10^{12}$. Согласно уравнению (9.14), имеем:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}} &= \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_6[\text{NH}_3]^6} = \\ &= \frac{1}{1 + 7,5 + 6,8 \cdot 10^1 + 1,1 \cdot 10^3 + 7,5 \cdot 10^3 + 9,1 \cdot 10^2 + 8,8 \cdot 10^4} = 1,0 \cdot 10^{-5}, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\lg \alpha_{\text{Zn}} = -5,00.$$

Величина $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при pH 9,50 равна $1,5 \cdot 10^{-1}$, $\lg \alpha_{\text{Y}^{4-}} = -0,83$ (табл. 10.1). Подставим значения $\lg \alpha_{\text{Zn}}$ и $\lg \alpha_{\text{Y}^{4-}}$ в выражение (10.2):

$$\lg \beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = 16,50 - 5,00 - 0,83 = 10,67.$$

В исходной точке (до начала титрования) величина $[\text{Zn}^{2+}]$ равна произведению начальной общей концентрации ионов цинка ($C_{0, \text{M}}$) и α_{Zn} , следовательно, формула для расчета $p\text{Zn}$ при $f = 0$ выглядит следующим образом:

$$p\text{Zn} = -\lg(C_{0, \text{M}} \cdot \alpha_{\text{Zn}}) = -\lg C_{0, \text{M}} - \lg \alpha_{\text{Zn}}. \quad (10.3)$$

Для расчета $p\text{Zn}$ до точки эквивалентности можно воспользоваться формулой, похожей на (10.3), только вместо $C_{0, \text{M}}$ в нее входит C'_M — концентрация всех форм существования ионов цинка при некотором значении степени оттитрованности — за исключением Zn^{2+} , образовавших комплекс с ЭДТА. При условии, что исходные концентрации титруемого вещества и титранта одинаковы, можно записать:

$$C'_\text{M} = C_{0, \text{M}} \frac{1-f}{1+f}.$$

Следовательно, формула для расчета $p\text{Zn}$ до точки эквивалентности выглядит так:

$$p\text{Zn} = -\lg C_{0, \text{M}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \frac{1-f}{1+f}. \quad (10.4)$$

Следует отметить, что формула (10.4) не учитывает ионы Zn^{2+} , образующиеся при диссоциации комплекса ZnY^{2-} , поэтому ее можно использовать лишь для таких случаев, когда концентрация этих ионов значительно меньше концентрации катионов цинка, не связанных в виде комплекса с ЭДТА.

Для вывода формулы, согласно которой можно будет рассчитать величину $p\text{Zn}$ в точке эквивалентности, воспользуемся выражением для $\beta'_{\text{ZnY}^{2-}}$:

$$\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}} \cdot C_{\text{Y}}}, \quad (10.5)$$

где C_{Zn} и C_{Y} — общие концентрации соответственно ионов Zn^{2+} и ЭДТА, образовавшихся при диссоциации комплекса ZnY^{2-} .

С учетом того, что в точке эквивалентности $C_{Zn} = C_{ЭДТА}$, формула (10.5) примет такой вид:

$$\beta'_{ZnY^{2-}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn}}. \quad (10.6)$$

Если считать, что степень диссоциации комплекса ZnY^{2-} пренебрежимо мала, то

$$[ZnY^{2-}] \approx \frac{C_{0, M}}{1 + f}. \quad (10.7)$$

Из формул (10.6), (10.7), учитывая то, что $[Zn^{2+}] = C_{Zn} \cdot \alpha_{Zn}$, можно получить следующую формулу для расчета pZn в точке эквивалентности:

$$\begin{aligned} pZn &= -\lg \left(\alpha_{Zn} \sqrt{\frac{C_{0, M}}{\beta'_{ZnY^{2-}} \cdot (1 + f)}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_{0, M} - \lg \alpha_{Zn} + \frac{1}{2} \lg (1 + f). \end{aligned} \quad (10.8)$$

Для того чтобы вывести формулу для расчета pZn после достижения точки эквивалентности, также воспользуемся уравнением (10.5). Концентрация ZnY^{2-} , как и в предыдущем случае, будет определяться выражением (10.7), а концентрация ЭДТА — выражением (10.9):

$$C'_Y = C_{0, Y} \cdot \frac{f - 1}{1 + f}. \quad (10.9)$$

Из (10.5), (10.7) и (10.9) — с учетом связи между $[Zn^{2+}]$ и C_{Zn} , а также того, что в рассматриваемом случае титрования $C_{0, M} = C_{0, Y}$, — следует:

$$\begin{aligned} pZn &= -\lg \left(\alpha_{Zn} \frac{C_0(1 + f)}{\beta'_{ZnY^{2-}} \cdot (1 + f) \cdot C'(f - 1)} \right) = \\ &= \lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \lg \alpha_{Zn} + \lg (f - 1) = \\ &= \lg \beta_{ZnY^{2-}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} + \lg (f - 1). \end{aligned} \quad (10.10)$$

Формулы для определения pZn в различных точках кривой титрования и рассчитанные по ним значения pZn приведены в табл. 10.2. Кривая титрования для рассматриваемого примера показана на рис. 10.5.

Таблица 10.2

Расчеты для построения кривой титрования
 $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствором ЭДТА
 при pH 9,50 в присутствии $5 \cdot 10^{-2}$ М NH_3

f	Расчетная формула	pZn
0	$pZn = -\lg C_{0,М} - \lg \alpha_{Zn}$	8,00
0,10	$pZn = -\lg C_{0,М} - \lg \alpha_{Zn} - \lg \frac{1-f}{1+f}$	8,09
0,50	Аналогично	8,48
0,90	Аналогично	9,28
0,99	Аналогично	10,3
0,999	Аналогично	11,3
1,00	$pZn = \frac{1}{2} \lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_{0,М} - \lg \alpha_{Zn} + \frac{1}{2} \lg (1+f)$	12,0
1,001	$pZn = \lg \beta_{ZnY^{2-}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} + \lg (f-1)$	12,7
1,01	Аналогично	13,7
1,10	Аналогично	14,7
1,50	Аналогично	15,4

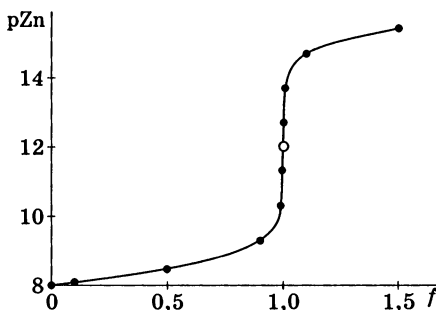


Рис. 10.5. Кривая титрования $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствором ЭДТА при pH 9,50 в присутствии $5 \cdot 10^{-2}$ М NH_3

Величина скачка титрования в комплексометрии зависит от исходных концентраций титруемого иона и титранта, устойчивости образующегося комплекса катиона металла с ЭДТА, а также

величин $\alpha(Y^{4-})$ и α_M в условиях титрования. Молярная доля Y^{4-} зависит от pH, а молярная доля незакомплексованных ионов металла — от концентрации комплексообразующего реагента и устойчивости образующихся комплексов. Влияние перечисленных факторов на вид кривых комплексометрического титрования показано на рис. 10.6.

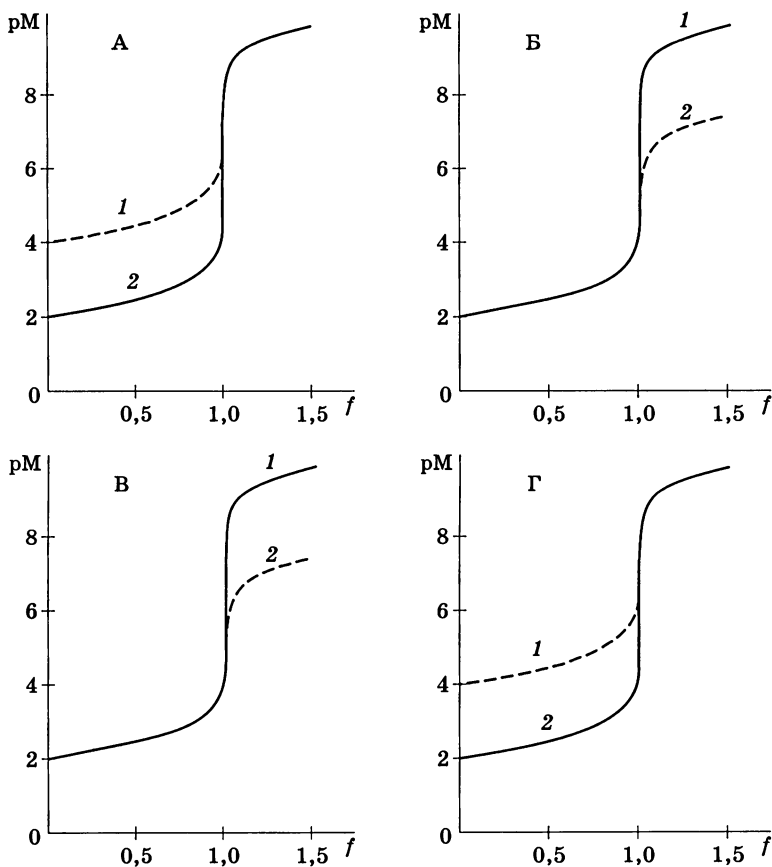


Рис. 10.6. Влияние различных факторов на величину скачка комплексометрического титрования:

А — концентрация титруемого иона (pH 10, Ca^{2+}): 1 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $1,0 \cdot 10^{-2}$ М; Б — устойчивость комплекса (pH 10, $1,0 \cdot 10^{-2}$ М): 1 — Ca^{2+} ; 2 — Ba^{2+} ; В — pH (Ca^{2+} , $1,0 \cdot 10^{-2}$ М): 1 — pH 10; 2 — pH 7; Г — концентрация NH_3 (pH 9,5, $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+}): 1 — $[NH_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ М; 2 — $[NH_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ М

К уменьшению величины скачка титрования приводит снижение исходной концентрации титруемого иона и рН, а также увеличение концентрации вспомогательного комплексообразователя. Величина скачка титрования будет тем больше, чем выше устойчивость образующегося комплекса катиона металла с ЭДТА. Как следует из формул, полученных при построении кривой титрования, до точки эквивалентности вид кривой комплексонометрического титрования зависит от $C_{0,М}$ и α_M , а после — от β'_{MY} и α_{Y4-} . Таким образом, изменение исходной концентрации титруемого вещества и концентрации вспомогательного реагента (а также и рН при образовании гидроксокомплексов металла) влияют на ход кривых титрования до точки эквивалентности, тогда как рН и устойчивость комплекса — после точки эквивалентности.

Как уже было показано выше, понижение рН уменьшает значение условной константы образования комплекса катиона металла с ЭДТА и величину скачка титрования. Для каждого металла существует определенное значение рН, ниже которого комплексонометрическое титрование с удовлетворительной погрешностью оказывается невозможным. Предположим, что допустимой является погрешность $\leq 0,1\%$. Иными словами, при начальной концентрации титруемого катиона $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л общая концентрация катионов металла, не связанных в комплекс с ЭДТА, в точке эквивалентности не должна превышать $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Если пренебречь изменением объема раствора в процессе титрования, то минимально допустимая величина условной константы образования комплекса металла с ЭДТА составит:

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{C_M \cdot C_Y} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 1 \cdot 10^8.$$

Таким образом, комплексонометрическое титрование $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора катиона металла с погрешностью $\leq 0,1\%$ можно провести лишь при таких значениях рН, при которых величина $\lg \beta'_{MY}$ оставалась бы большей 8. Например, минимальное значение рН для титрования $1 \cdot 10^{-2}$ М Ca^{2+} составляет $\sim 7,5$, а $1 \cdot 10^{-2}$ М Mg^{2+} $\sim 9,8$. Комплексонометрическое определение таких катионов проводят в щелочной среде. Ионы, образующие очень прочные комплек-

сы с ЭДТА, можно титровать с допустимой погрешностью даже в сильноокислой среде. В частности, даже при рН 1,0 величина $\lg\beta'_{\text{ВУ-}}$ остается равной 9,4. Поскольку уже в слабоокислой среде ионы типа Вi^{3+} или Fe^{3+} образуют гидроксокомплексы и малорастворимые гидроксиды, их комплексометрическое определение проводят в сильноокислой среде.

Ионы типа Zn^{2+} или Ni^{2+} определяют в слабощелочной среде. Для поддержания определенного значения рН используют аммиачный буферный раствор, роль которого заключается не только в создании определенного значения рН, но и в предотвращении выпадения осадков гидроксидов металлов¹.

Аммиак, с одной стороны, препятствует образованию осадков гидроксидов титруемых металлов, но, с другой стороны, уменьшает величину $\lg\beta'_{\text{МУ}}$. Концентрация NH_3 в буферном растворе должна быть такой, чтобы не происходило образование осадка гидроксида металла, но при этом устойчивость комплекса этого металла с ЭДТА оставалась бы приемлемой для проведения титрования. Например, в присутствии $1,0 \cdot 10^{-1}$ М NH_3 при рН 10,0 $\lg\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = 9,28$, а в присутствии 1,0 М NH_3 — только 3,30. В последнем случае комплексометрическое определение Zn^{2+} с удовлетворительной погрешностью оказывается невозможным.

10.3.4. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлоиндикаторы

Для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования могут быть использованы визуальные или инструментальные методы (фотометрия, ионоселективные электроды и др.). Визуальное обнаружение конечной точки титрования чаще всего проводят с помощью *металлоиндикаторов* — веществ, изменяющих окраску (или флуоресценцию) в зависимости от концентрации катионов металла в растворе. Металлоиндикаторы

¹ Произведение растворимости Zn(OH)_2 равно $1,4 \cdot 10^{-17}$ (см. табл. 11.1). Если в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+} создать рН 9,5 с помощью раствора щелочи, то образуется осадок Zn(OH)_2 , так как $1,0 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-5,5})^2 > 1,4 \cdot 10^{-17}$. Если же такое значение рН создать с помощью аммиачного буферного раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-2}$ М NH_3 , то образования осадка Zn(OH)_2 происходить не будет, поскольку $1 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-5,5})^2 < 1,4 \cdot 10^{-17}$ (см. главу 11).

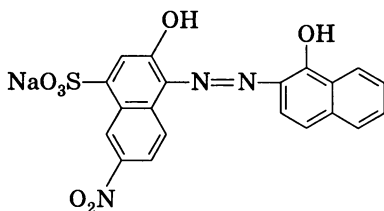
можно разделить на две группы. К первой из них относятся органические и неорганические соединения, которые не имеют собственной окраски, но при взаимодействии с катионами металлов образуют окрашенные комплексы. Такими металлоиндикаторами являются, в частности, SCN^- -ионы, образующие комплексные соединения с Fe^{3+} , и тиомочевина, реагирующая с ионами Bi^{3+} . Ко второй, более многочисленной группе металлоиндикаторов относятся интенсивно окрашенные органические вещества, образующие с катионами металлов внутрикомплексные соединения, окраска которых отличается от окраски свободного индикатора. Такие металлоиндикаторы называют *металлохромными*. Некоторые металлоиндикаторы, относящиеся ко второй группе, образуют с катионами металлов флуоресцирующие внутрикомплексные соединения. Подобные индикаторы называются *металлофлуоресцентными*.

Первоначально конечную точку титрования в комплексометрии определяли по изменению pH с помощью кислотно-основных индикаторов. Первым металлохромным индикатором стал мурексид (1946 г.). Индикаторные свойства этого соединения были открыты случайно. Одним из новых комплексонов, синтезированных в лаборатории Г. Шварцбаха, была урамилдиуксусная кислота. В процессе ее синтеза из аминокислоты в качестве побочного продукта образовывалось некоторое количество мурексида. При промывании сосуда жесткой водопроводной водой было замечено появление красного окрашивания, вызванного взаимодействием мурексида с ионами Ca^{2+} . В 1948 г. в качестве металлохромного индикатора был предложен эриохром черный Т.

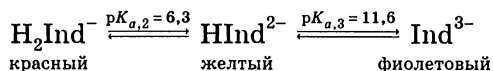
В зависимости от химического строения основная часть металлохромных индикаторов относится либо к группе азокрасителей, либо к группе трифенилметановых красителей (в частности, сульфоталеинов и, реже, фталеинов). Представителем первой группы является, например, эриохром черный Т, второй — пророкатехиновый фиолетовый или ксиленоловый оранжевый. Некоторые металлохромные индикаторы (мурексид) не относятся ни к одной из перечисленных групп, поэтому их обычно объединяют в группу «прочие».

Рассмотрим свойства некоторых соединений, наиболее часто применяемых в качестве металлохромных индикаторов.

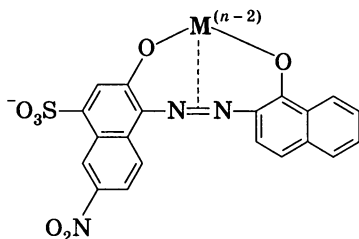
Эриохром черный Т (хромоген черный ET 00). Это металлохромный индикатор из группы азокрасителей:



Эриохром черный и другие металлоиндикаторы обладают свойствами кислотно-основных индикаторов — их окраска зависит от pH. Рассматриваемый индикатор представляет собой трехосновную кислоту, однако на его окраску влияет ионизация только OH-групп, но не SO₃H-группы:



Эриохром черный Т образует окрашенные внутрикомплексные соединения с катионами более 20 металлов. Эти комплексы имеют винно-красную или фиолетовую окраску:



Логарифмы констант образования некоторых комплексов MInd⁻ таковы:

Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
3,0	5,4	7,0	12,9

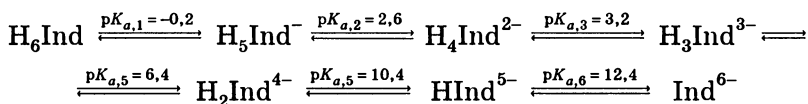
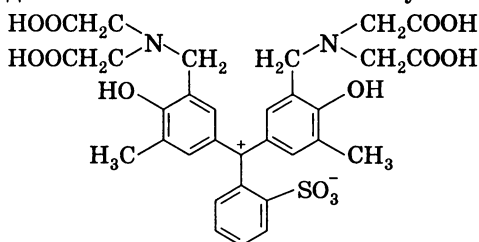
Эриохром черный Т используют для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования катионов различных металлов в слабощелочных растворах (как правило, при pH 8–10). В растворах (особенно щелочных) эриохром черный Т

Ниже приведены значения логарифмов констант образования комплексов катионов некоторых металлов с анионом Ind^{4-} пирокатехинового фиолетового:

Bi^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}
27,1	16,5	10,4	9,4	12,9

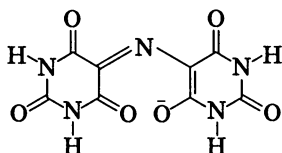
Пирокатехиновый фиолетовый может быть использован для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования при различном значении pH, например, Bi^{3+} — при pH 2–3, Cu^{2+} — при pH 5–6 (ацетатный буферный раствор), Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} — при pH 9–10 (аммиачный буферный раствор).

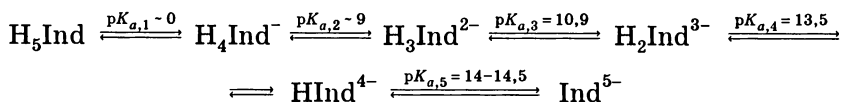
Ксиленоловый оранжевый. Как и пирокатехиновый фиолетовый, этот индикатор относится к сульфопфталеиновым красителям. Он представляет собой шестисосновную кислоту:



Формы H_6Ind — $\text{H}_3\text{Ind}^{3-}$ окрашены в желтый цвет, остальные — в красный. Комплексы с катионами металлов имеют красную или пурпурную окраску. Как и пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый может быть использован для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования при различных значениях pH, например, Bi^{3+} — при pH 1–3, Pb^{2+} — при pH 5–6 (ацетатный буферный раствор), Ca^{2+} и Mg^{2+} — при pH 10.

Мурексид. Этот индикатор представляет собой аммониевую соль пятиосновной 5,5'-нитрилодибарбитуровой кислоты:





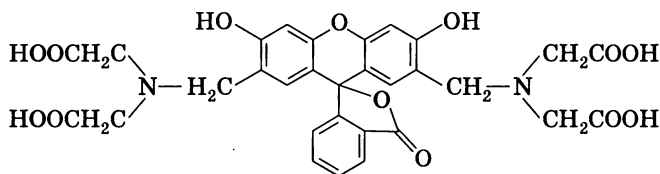
Неионизированная кислота окрашена в желтый цвет, моноанион — красно-фиолетовый, дианион — фиолетовый, а трианион — голубой.

Образование комплексов мурексида с катионами металлов происходит более сложно, чем в случае других рассмотренных металлохромных индикаторов. Мурексид может образовывать протонированные комплексы разного состава, имеющие различную окраску. В частности, комплекс CaH_4Ind^+ ($\lg\beta = 2,6$) окрашен в желто-оранжевый цвет, CaH_3Ind ($\lg\beta = 3,6$) — в красно-оранжевый, CaH_2Ind^- ($\lg\beta = 5,0$) — в красный.

Мурексид может играть роль металлохромного индикатора при различных значениях pH. Например, комплексометрическое определение ионов Cu^{2+} с данным индикатором проводят при pH 4 (ацетатный буферный раствор), Ni^{2+} — при pH 9–11 (аммиачный буферный раствор), Ca^{2+} — при pH > 12.

В водных растворах мурексид быстро разрушается, поэтому на практике его применяют в виде смеси с NaCl (1:100). В последнее время в фармацевтическом анализе мурексид применяется редко.

Комплексы катионов металлов с металлохромными индикаторами могут иметь очень интенсивную окраску, вследствие чего для визуального обнаружения конечной точки титрования приходится использовать их очень разбавленные растворы. В таких случаях для обнаружения конечной точки титрования в окрашенных растворах могут оказаться полезными металлофлуоресцентные индикаторы. В качестве примера металлофлуоресцентного индикатора приведем флуорексон, получаемый при взаимодействии флуоресцеина, формальдегида и иминодиуксусной кислоты:

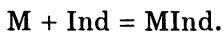


Такой индикатор используют, например, при комплексометрическом определении Ca^{2+} при pH > 12. Комплекс индикатора

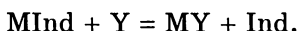
с катионом металла обладает желто-зеленой флуоресценцией, сам же флуорексон при $\text{pH} > 12$ не флуоресцирует.

Рассмотрим требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам, и принципы, лежащие в основе выбора таких индикаторов для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования в конкретном случае.

Сущность обнаружения конечной точки комплексометрического титрования с помощью металлохромного индикатора заключается в следующем. При добавлении индикатора к исходному раствору титруемого катиона металла образуется окрашенный растворимый комплекс (для упрощения формул заряды частиц здесь не приводятся):



При титровании такого раствора эдетатом натрия в точке эквивалентности или вблизи нее комплекс катиона металла с индикатором разрушается, а окраска раствора становится такой же, как и у раствора индикатора при данном значении pH :



Для успешного обнаружения конечной точки титрования с помощью металлохромного индикатора необходимо, чтобы, во-первых, комплекс MInd был достаточно устойчивым, и его образование происходило уже при малых концентрациях индикатора. Во-вторых, устойчивость комплекса MInd должна быть меньше устойчивости комплекса данного катиона металла с ЭДТА, но при этом такой, чтобы разрушение комплекса MInd происходило в пределах скачка титрования. В-третьих, комплекс MInd должен быть кинетически лабильным, т.е. и его разрушение при взаимодействии с ЭДТА должно происходить быстро. В четвертых, окраска комплекса MInd должна отличаться от окраски свободного индикатора при данном значении pH . Из-за несоблюдения последнего требования эриохром черный Т не может быть использован для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования в кислой среде: сам индикатор и его комплексы с катионами металлов окрашены одинаково. Обнаружение конечной точки титрования будет наиболее четким в том случае, если окраска индикатора и его комплекса с металлом окажутся

дополнительными друг для друга (см. 8.5.2): например, окраска комплекса синяя, а индикатора — желтая. Для повышения четкости обнаружения конечной точки титрования применяют смешанные индикаторы, в частности, смесь эриохрома черного и метилового оранжевого.

Устойчивость комплексов катионов металлов с индикаторами, так же как и устойчивость их комплексов с ЭДТА, удобно описывать с помощью условных констант образования:

$$\beta'_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{C'_M \cdot C_{\text{Ind}}}. \quad (10.11)$$

Такие константы зависят от pH и концентрации вспомогательного комплексообразователя и связаны с константами образования комплекса MInd следующим соотношением:

$$\beta'_{\text{MInd}} = \beta_{\text{MInd}} \cdot \alpha_{\text{Ind}} \cdot \alpha_M. \quad (10.12)$$

Из уравнения (10.11) вытекает:

$$\text{p}C'_M = \lg \beta'_{\text{MInd}} + \lg \frac{C_{\text{Ind}}}{[\text{MInd}]}. \quad (10.13)$$

Если считать, что изменение окраски окажется заметным, когда концентрация одной из окрашенных форм станет в 10 раз больше другой, то интервал перехода окраски металлохромного индикатора должен находиться в следующем диапазоне величин $\text{p}C'_M$:

$$\text{p}C'_M = \lg \beta'_{\text{MInd}} \pm 1. \quad (10.14)$$

При титровании катионов Ca^{2+} или Mg^{2+} , не образующих устойчивых аммиачных или гидроксокомплексов, можно считать, что $\alpha_M = 1$, при этом уравнение (10.14) будет иметь такой вид:

$$\text{p}M = \lg \beta'_{\text{MInd}} \pm 1. \quad (10.15)$$

Рассмотрим пример простейших расчетов, связанных с выбором индикатора для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования.

Пример 10.2. Определите возможность использования эриохрома черного Т для обнаружения конечной точки титрования $5,0 \cdot 10^{-2}$ М растворов Ca^{2+} и Mg^{2+} с использованием $5,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора ЭДТА при pH 9,50.

Решение

Логарифм константы образования комплекса CaY^{2-} равен 10,70. При рН 9,50 имеем: $\lg\beta'_{\text{CaY}^{2-}} = 10,70 - 0,83 = 9,87$. В точке эквивалентности величина рСа составит:

$$p\text{Ca} = \frac{1}{2}(9,87 - \lg 2,5 \cdot 10^{-2}) = 5,74.$$

Для нижней и верхней границ скачка титрования величины рСа будут соответственно таковы:

$$p\text{Ca} = -\lg 5,0 \cdot 10^{-2} - \lg \frac{1 - 0,999}{1 + 0,999} = 4,60;$$

$$p\text{Ca} = 9,87 + \lg(1,001 - 1) = 6,87.$$

Рассчитаем значение $\lg\beta'_{\text{MInd}}$ комплекса кальция с эриохромом черным Т при рН 9,50. Величины $K_{a,2}$ и $K_{a,3}$ индикатора равны соответственно $5,0 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, значение $\alpha(\text{Ind}^{3-})$ при рН 9,50 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л) составит:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Ind}^{3-}) &= \frac{K_{a,2}K_{a,3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,2}K_{a,3}} = \\ &= \frac{1,2 \cdot 10^{-18}}{1,0 \cdot 10^{-19} + 1,6 \cdot 10^{-16} + 1,2 \cdot 10^{-18}} = 7,5 \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\lg\alpha(\text{Ind}^{3-}) = -2,1.$$

Отсюда

$$\lg\beta'_{\text{CaInd}^-} = 5,4 - 2,1 = 3,3.$$

Переход окраски, согласно уравнению (10.15), будет происходить в диапазоне рСа 2,3–4,3, т.е. еще до скачка титрования. Таким образом, при попытке обнаружить конечную точку титрования с помощью эриохрома черного Т раствор окажется недотитрованным.

Устойчивость комплекса с эриохромом черным Т у магния выше, чем у кальция, а устойчивость его комплекса с ЭДТА, наоборот, ниже. При рН 9,50 имеем: $\lg\beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 8,7 - 0,83 \approx 7,9$. В точке эквивалентности величина рMg равна 4,75. Для комплекса иона Mg^{2+}

с эриохромом черным $T \lg \beta' = 7,0 - 2,1 = 4,9$, т.е. точка эквивалентности будет находиться почти посередине интервала перехода индикатора (3,9–5,9). Таким образом, эриохром черный Т прекрасно подходит для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования $5 \cdot 10^{-2}$ М Mg^{2+} .

10.3.5. Понятие об индикаторных погрешностях

Как и при других видах титрования, обнаружение конечной точки в комплексонометрии с помощью индикатора не может быть идеальным. Переход окраски металлохромного индикатора может происходить раньше наступления эквивалентности либо позже его. В первом случае возникнет отрицательная систематическая индикаторная погрешность, во втором — положительная. Величина индикаторной погрешности равна разности между величинами степени оттитрованности, при которой заканчивается титрование, и степени оттитрованности, соответствующей достижению точки эквивалентности (т.е. $f = 1$). Например, если титрование заканчивается при $f = 0,995$, то величина индикаторной погрешности будет равна $-0,005$ (или $-0,5 \%$), а если при $f = 1,02$, то $+0,02$ (или 2%).

При выводе формулы для расчета величины систематической индикаторной погрешности можно руководствоваться следующими рассуждениями. Представим себе, что конечная точка титрования наступила раньше точки эквивалентности, т.е. в растворе остались неоттитрованные катионы металла. Концентрация этих ионов будет равна сумме концентраций катионов металла, которым «не хватило» титранта, и катионов металла, образовавшихся при диссоциации комплекса. Концентрация последних равна общей концентрации аниона ЭДТА, образовавшегося при диссоциации комплекса. Таким образом,

$$C'_M = C_{0, M}(1 - f) + C'_Y.$$

Из уравнения, описывающего условную константу образования комплекса металла с ЭДТА, следует (без учета разбавления раствора в процессе титрования):

$$C'_Y = \frac{[MY]}{C'_M \cdot \beta'_{MY}} \approx \frac{C_{0, M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}},$$

откуда

$$C'_M = C_{0, M}(1 - f) + \frac{C_{0, M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}},$$

$$1 - f = \frac{C'_M}{C_{0, M}} - \frac{1}{C'_M \beta'_{MY}}. \quad (10.16)$$

При выводе формулы для расчета положительной индикаторной погрешности предположим, что

$$C'_Y = C_{0, M}(f - 1) + C'_M.$$

Затем выразим C'_Y через β'_{MY} :

$$\frac{C_{0, M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}} = C_{0, M}(f - 1) + C'_M,$$

откуда

$$f - 1 = \frac{1}{C'_M \beta'_{MY}} - \frac{C'_M}{C_{0, M}}. \quad (10.17)$$

Пример 10.3. Рассчитайте систематическую индикаторную погрешность титрования $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+} с использованием $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора ЭДТА при рН 9,50 в присутствии аммиачного буферного раствора, в котором равновесная концентрация аммиака равна $5 \cdot 10^{-2}$ М, если для обнаружения конечной точки титрования используется эриохром черный Т.

Решение

При построении кривой титрования мы рассчитали, что величина $\lg \beta_{ZnY^{2-}} = 10,67$. Поскольку $C_{0, Y} \gg C_{0, M}$, разбавление раствора в процессе титрования можно не учитывать. В точке эквивалентности величина pC'_M составит:

$$pC'_M = \frac{1}{2}(\lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \lg C_{0, M}) = \frac{1}{2}(10,7 - \lg 1,0 \cdot 10^{-3}) = 6,84;$$

$$C'_M = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Значение логарифма условной константы образования комплекса эриохрома черного Т с ионами цинка при рН 9,50 и $[NH_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ М будет таким:

$$\lg \beta'_{ZnInd^-} = \lg \beta_{ZnInd^-} + \lg \alpha_{Ind} + \lg \alpha_{Zn} = 12,9 - 2,1 - 5,0 = 5,8.$$

Переход окраски индикатора происходит при значении pC'_M , равном $5,8 \pm 1$. Верхняя граница указанного интервала перехода окраски почти совпадает с точкой эквивалентности, поэтому в данном случае титрование следует заканчивать не при первых признаках изменения окраски индикатора, а лишь тогда, когда его окраска изменяться перестанет (для того чтобы это было проще определить, рекомендуется провести контрольный опыт и затем титровать до того момента, когда окраска титруемого и контрольного растворов не станет одинаковой). Величина систематической индикаторной погрешности при этом составит:

$$\frac{1,4 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4,7 \cdot 10^{10}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \%.$$

10.3.6. Титранты и стандартные вещества

Этилендиаминтетрауксусная кислота малорастворима в воде, поэтому в качестве титранта в комплексометрическом титровании используют ее динатриевую соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, называемую натрия эдетатом, динатрия эдетатом, комплексоном III, хелатом III и т.д. Для динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты допускается та же аббревиатура, что и для самой кислоты — ЭДТА. Растворимость $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде при 20°C составляет примерно 0,3 моль/л. В титриметрии, по крайней мере в фармацевтическом анализе, чаще всего используют 0,05 М растворы этого вещества.

Стандартные растворы ЭДТА могут быть как первичными, так и вторичными. Для получения первичного стандартного вещества очищенный образец $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ высушивают в течение нескольких дней при температуре 80°C и относительной влажности 50 %. Высушивание при более высокой температуре может привести к частичной потере кристаллизационной воды. Чаще стандартные растворы ЭДТА готовят вначале с приближенной концентрацией, а затем проводят их стандартизацию с помощью различных металлов (Zn, Bi, Fe и др.), которые растворяют в кислоте. Для стандартизации растворов ЭДТА используют также CaCO_3 , железоаммонийные квасцы и некоторые другие вещества.

Пример 10.4. Навеску металлического цинка ($M = 65,39$ г/моль) массой $0,5955$ г растворили в 20 мл раствора HCl . Полученный раствор разбавили водой до $200,0$ мл. Для титрования $25,00$ мл разбавленного таким образом раствора в присутствии аммиачного буферного раствора и эриохрома черного Т потребовалось $23,70$ мл раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА в этом растворе, а также его титр по CaCl_2 ($M = 110,98$ г/моль).

Решение

Расчеты в данном случае достаточно просты:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{0,5935 \cdot 25,00}{65,39 \cdot 23,70 \cdot 10^{-3} \cdot 200,0} = 0,04787 \text{ моль/л};$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{CaCl}_2) = 0,04787 \cdot 110,98 \cdot 10^{-3} = 5,313 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}.$$

10.3.7. Способы комплексометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе

В комплексометрии используют все способы титрования, описанные в § 8.2. При прямом титровании определяемое вещество титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии соответствующего индикатора. Таким способом определяют катионы более 30 металлов: они образуют достаточно устойчивые и кинетически лабильные комплексы с ЭДТА, а для обнаружения конечной точки их титрования имеется подходящий индикатор. Условия, при которых проводится прямое комплексометрическое титрование различных катионов в фармацевтическом анализе, приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Условия прямого комплексометрического титрования в фармацевтическом анализе (ГФ РБ)

Катион	Среда	Индикатор
Bi^{3+}	Раствор азотной кислоты	Ксиленоловый оранжевый
Ca^{2+}	Раствор гидроксида натрия Аммиачный буферный раствор (рН 10,0)	Кальконкарбоновая кислота Хромовый темно-синий

Окончание табл. 10.3

Катион	Среда	Индикатор
Mg^{2+}	Аммиачный буферный раствор (рН 10,0)	Эриохром черный Т
Pb^{2+}	Раствор гексаметилентетрамина	Ксиленоловый оранжевый
Zn^{2+}	Раствор гексаметилентетрамина	Ксиленоловый оранжевый

Задание 10.1. Объясните выбор условий, при которых проводится комплексометрическое титрование катионов металлов, перечисленных в табл. 10.3. Почему, например, определение Bi^{3+} проводят в сильноокислой среде, а Ca^{2+} или Mg^{2+} — в щелочной? Почему конечную точку титрования Bi^{3+} обнаруживают с помощью ксиленолового оранжевого, а не эриохрома черного Т? Если подобные вопросы вызывают у вас затруднения, еще раз обратитесь к материалу, изложенному в 10.3.2–10.3.5.

Пример 10.5. Навеску массой 1,558 г образца мази, содержащей лекарственное вещество, в состав которого входят ионы висмута, растворили в смеси 20 мл разбавленной азотной кислоты и 20 мл хлороформа. К полученному раствору добавили 100 мл воды и 0,5 мл 0,5% -го раствора ксиленолового оранжевого, после чего и оттитровали водный слой раствором ЭДТА до перехода его окраски из красной в желтую. Определите массовую долю Bi_2O_3 ($M = 465,96$ г/моль) в анализируемом образце, если для титрования было израсходовано 7,20 мл 0,05000 М ЭДТА.

Решение

Ионы Bi^{3+} взаимодействуют с ЭДТА в молярном соотношении 1:1, но $n(Bi_2O_3)$ в два раза меньше, чем $n(Bi^{3+})$, следовательно, $f_{экв}(Bi_2O_3)$ при комплексометрическом определении равен 1/2:

$$\omega(Bi_2O_3) = \frac{0,05000 \cdot 7,20 \cdot 10^{-3} \cdot 465,23 \cdot 1/2}{1,558} \cdot 100 = 5,37 \%$$

Обратное комплексометрическое титрование используют в тех случаях, когда либо реакция определяемого катиона с ЭДТА протекает медленно (это характерно для Cr^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+}), либо

в растворе присутствуют анионы, взаимодействующие с определяемым катионом (например, определение Pb^{2+} в присутствии SO_4^{2-}), либо прямое титрование невозможно из-за отсутствия подходящего индикатора (например, для $Sb(V)$). Обратное комплексометрическое титрование проводится следующим образом. К раствору определяемого вещества добавляют точное количество взятого в заведомом избытке стандартного раствора ЭДТА. Для ускорения протекания реакции смесь нагревают. Затем добавляют необходимые вспомогательные реагенты для создания определенного значения pH и титруют непрореагировавший ЭДТА стандартным раствором соли металла, устойчивость комплекса которого с ЭДТА меньше (по крайней мере, на 8 порядков), чем у комплекса, образуемого определяемым катионом. В качестве такого титранта часто выступает $MgSO_4$, поскольку устойчивость комплекса MgY^{2-} невелика. Если определяемый катион образует с ЭДТА инертный комплекс, то избыток ЭДТА можно титровать стандартным раствором соли металла, образующего хотя и более устойчивый, но при этом и более лабильный комплекс. Например, при определении Al^{3+} избыток ЭДТА можно титровать стандартным раствором Zn^{2+} или Pb^{2+} , несмотря на то что $lg\beta(AlY^-) = 16,13$, а значения $lg\beta$ для ZnY^{2-} и PbY^{2-} составляют соответственно 16,50 и 18,0.

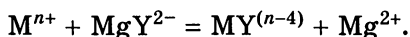
Пример 10.6. Навеску гидроксида алюминия ($M = 78,00$ г/моль) массой 0,1572 г растворили в 2 мл 1 М HCl. К полученному раствору добавили 50,00 мл 0,05108 М ЭДТА и нейтрализовали его в присутствии метилового красного. Полученную смесь прокипятили в течение 10 мин, затем охладили, добавили 50 мг ксиленолового оранжевого и 5 г гексаметилентетрамина. Для титрования избытка ЭДТА потребовалось 20,20 мл 0,05025 М $Pb(NO_3)_2$. Рассчитайте массовую долю $Al(OH)_3$ в анализируемом образце.

Решение

Искомое значение массовой доли составит:

$$\begin{aligned} \omega(Al(OH)_3) &= \frac{(50,00 \cdot 0,05108 - 20,20 \cdot 0,05025) \cdot 78,00 \cdot 10^{-3}}{0,1572} \cdot 100 = \\ &= 76,36 \%. \end{aligned}$$

Титрование заместителя может быть использовано при отсутствии индикатора, подходящего для прямого титрования. В этом случае определение основано на том, что к раствору, содержащему определяемый ион, добавляют избыток комплексогена другого металла (чаще всего Mg^{2+} или Zn^{2+}), образующего в условиях титрования менее прочный комплекс с ЭДТА, чем определяемый катион. Комплексогенат металла (допустим, магния) реагирует с определяемым катионом:



Выделившиеся катионы магния титруют стандартным раствором ЭДТА с соответствующим индикатором.

Титрование заместителя используют при комплексометрическом определении катионов Ba^{2+} , прямое титрование которых провести сложно ввиду отсутствия подходящего индикатора. Определение проводится в присутствии аммиачного буферного раствора. К раствору, содержащему катионы Ba^{2+} , добавляют комплексогенат цинка, а выделившиеся катионы Zn^{2+} титруют стандартным раствором ЭДТА. Реальная константа образования у комплекса ZnY^{2-} больше, чем у BaY^{2-} , но из-за того, что ионы Zn^{2+} образуют аммиачные комплексы, а ионы Ba^{2+} — нет, в присутствии NH_3 устойчивость комплекса ZnY^{2-} может понизиться настолько, что $\beta'_{ZnY^{2-}}$ станет меньше, чем $\beta'_{BaY^{2-}}$.

Пример 10.7. К пробе воды объемом 50,0 мл добавили избыток раствора комплексогена магния и оттитровали полученную смесь раствором ЭДТА, титр которого по цинку равен $6,900 \cdot 10^{-4}$ г/мл при pH 10 в присутствии эриохрома черного Т. Определите общую жесткость анализируемого образца воды (ммоль ионов металлов, содержащихся в 1 л воды), если для титрования было израсходовано 21,30 мл титранта.

Решение

В данном случае

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{6,900 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}{65,39} = 0,01055 \text{ моль/л,}$$

следовательно,

$$C(M) = \frac{0,01055 \cdot 21,30}{50,0 \cdot 10^{-3}} = 4,49 \text{ ммоль/л.}$$

Косвенным комплексометрическим титрованием определяют либо катионы, образующие очень непрочные комплексы с ЭДТА, либо анионы. Кроме того, такой способ титрования может быть использован для определения органических веществ, образующих соединения (как правило, малорастворимые в воде) с катионами металлов либо с комплексными анионами: $[\text{CdI}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и др.

Известны два варианта косвенного комплексометрического титрования. В первом из них к раствору определяемого вещества добавляют точное количество взятого в избытке стандартного раствора реагирующего с ним соединения металла, который можно определить с помощью ЭДТА. Образующийся осадок отделяют и определяют избыток металла, не вступившего в реакцию, путем титрования его стандартным раствором ЭДТА. Например, для определения сульфат-ионов к раствору добавляют избыток стандартного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Образующийся осадок PbSO_4 отфильтровывают, а в фильтрате определяют оставшиеся ионы Pb^{2+} .

Пример 10.8. Навеску массой 1,050 г образца лекарственного вещества суксаметония (*бис*-холинового эфира янтарной кислоты дихлорида дигидрата) растворили в воде и к полученному раствору добавили 50,00 мл 0,1000 М $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$, перемешали, разбавили смесь водой до объема 100,0 мл и снова перемешали. Выпавший осадок отфильтровали. Для титрования 50,00 мл фильтрата потребовалось 24,30 мл 0,05000 М ЭДТА. Рассчитайте массовую долю суксаметония ($M = 397,4$ г/моль) в образце.

Решение

При взаимодействии суксаметония с $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ образовался осадок $\text{X}[\text{CdI}_4]$ (где X — дикатион суксаметония), который отфильтровали. В 50,00 мл (т.е. половине) фильтрата затем определили непрореагировавшие ионы $[\text{CdI}_4]^{2-}$ титрованием стандартным раствором ЭДТА. Таким образом, массовая доля суксаметония в образце составляет:

$$\omega = \frac{(50,00 \cdot 0,1000 - 2 \cdot 24,30 \cdot 0,05000) \cdot 10^{-3} \cdot 397,4}{1,050} \cdot 100 = 97,27 \%$$

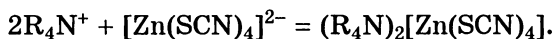
Во втором варианте косвенного комплексометрического определения образовавшийся осадок количественно отделяют

от раствора, растворяют в соответствующих условиях и определяют комплексометрически количество ионов металла, содержащееся в исходном осадке. Например, фосфат-ионы осаждают в виде MgNH_4PO_4 , который отделяют от раствора, растворяют в кислоте и комплексометрически определяют ионы Mg^{2+} .

Пример 10.9. Пробу раствора неостигмина метилсульфата объемом 5,00 мл поместили в делительную воронку, добавили 5 мл 0,2 М $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ и 25,0 мл хлороформа. После проведения экстракции хлороформный слой отделили. К 10,0 мл полученного экстракта добавили 5 мл аммиачного буферного раствора, 4 мл диметилформамида и индикатор. Для титрования полученной смеси потребовалось 1,50 мл 0,009857 М ЭДТА. Рассчитайте массу неостигмина метилсульфата ($M = 333,4$ г/моль) в 1 мл анализируемого раствора.

Решение

Катион неостигмина (обозначим его как R_4N^+) взаимодействует с анионом $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ с образованием соединения, плохо растворимого в воде, но хорошо растворимого в хлороформе:



Хлороформный экстракт отделяют от водного раствора и в aliquотной его части комплексометрически определяют ионы цинка. Каждому иону Zn^{2+} соответствуют 2 катиона R_4N^+ . Следовательно, масса неостигмина метилсульфата в 1 мл анализируемого раствора составит:

$$m = \frac{1,50 \cdot 0,009857 \cdot 10^{-3} \cdot 333,4 \cdot 2 \cdot 25,0}{5,00 \cdot 10,0} = 4,93 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Глава 11

РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК — РАСТВОР»



Вода, отстаиваясь, отдает осадок дну, и глубина яснее.

С. Аверинцев

11.1. Произведение растворимости

В аналитической химии важная роль принадлежит двухкомпонентным гетерогенным системам, состоящим из малорастворимого вещества («осадка») и его насыщенного раствора, находящихся в равновесии друг с другом. Подобные системы используются в качественном анализе (реакции осаждения), при разделении веществ методом осаждения, в гравиметрическом методе анализа, осадительном титровании.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из соединения A_mB_n , находящегося в осадке, и насыщенного раствора этого вещества (рис. 11.1). Будем считать, что A_mB_n имеет ионную кристаллическую решетку, является сильным электролитом и переходит в раствор только в виде сольватированных ионов A^{x+} и B^{y-} . В рассматриваемой системе имеет место следующее фазовое равновесие:

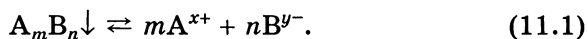


Рис. 11.1. Равновесие в системе «осадок — насыщенный раствор» для сильного электролита

Как и любое равновесие, процесс (11.1) можно описать при помощи константы равновесия (по аналогии с тем, как мы поступали в случае комплексных соединений (см. выше), для того чтобы не загромождать математические формулы, заряды ионов мы далее указывать не будем):

$$K = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_mB_n}}. \quad (11.2)$$

Для осадка $a = 1$, поэтому выражение (11.2) можно записать так:

$$a_A^m a_B^n = K_S^0. \quad (11.3)$$

Таким образом, при постоянной температуре произведение активностей ионов электролита (в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам) в его насыщенном растворе является для данного растворителя величиной постоянной и называется *термодинамическим произведением растворимости (константой растворимости)*.

Само понятие «произведение растворимости» было предложено в 1889 г. В. Нерстом. Согласно IUPAC, оно обозначается как K_S ; в русскоязычной литературе часто используют обозначение ПР, в англоязычной — K_{sp} (*solubility product*), в немецкоязычной — K_L (*Löslichkeitsprodukt*).

Значения термодинамического произведения растворимости некоторых веществ приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Значения K_S^0 некоторых веществ

Вещества	K_S	Вещества	K_S
Гидроксиды		Сульфиды	
$\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+, \text{OH}^-)$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-20}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Галогениды		Фосфаты	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AlPO_4	$5,75 \cdot 10^{-19}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BiPO_4	$1,3 \cdot 10^{-23}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Окончание табл. 11.1

Вещества	K_S	Вещества	K_S
Карбонаты		Оксалаты	
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Сульфаты	
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
ZnCO_3	$1,45 \cdot 10^{-11}$	SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Цианиды		Другие	
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cd}(\text{CN})_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	NaIO_4	$3 \cdot 10^{-3}$
Хроматы			
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$		
BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$		
CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$		
SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$		

Термодинамическое произведение растворимости подходит для описания идеальных систем либо систем, близких к идеальным (нулевая или очень малая ионная сила, отсутствие побочных реакций). На практике чаще используют *концентрационное произведение растворимости*, которое может быть реальным или условным. Реальное концентрационное произведение растворимости (K_S) выражается через равновесные концентрации ионов, образующихся при растворении осадка:

$$K_S = [\text{A}]^m[\text{B}]^n. \quad (11.4)$$

Ионы, образовавшиеся при растворении электролита, могут вступать в различные побочные реакции (протолитические взаи-

модействия, образование комплексных соединений и т.д.). В таких случаях для описания системы «осадок — насыщенный раствор малорастворимого электролита» удобно использовать *условные концентрационные произведения растворимости* (K'_S). Условным концентрационным произведением растворимости называется произведение (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам) общих концентраций всех форм существования катиона электролита и всех форм существования его аниона:

$$K'_S = C_A^m C_B^n. \quad (11.5)$$

Различные виды произведения растворимости связаны между собой следующим образом:

$$K_S = \frac{K_S^0}{y_A^m \cdot y_B^n}; \quad (11.6)$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_A^m \alpha_B^n}. \quad (11.7)$$

Если $y = 1$, то $K_S = K_S^0$. При уменьшении коэффициентов активности ионов величина K_S увеличивается. Из уравнения (11.7) следует, что если $\alpha < 1$, то $K'_S > K_S$, иными словами, вследствие протекания побочных реакций растворимость малорастворимого электролита увеличивается.

Зная произведение растворимости (как, впрочем, и любую другую константу равновесия), мы можем судить о том, достигла ли система состояния равновесия. Если произведение концентраций (активностей) ионов в растворе, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, окажется меньше величины произведения растворимости данного электролита, то в системе будет преобладать процесс растворения этого вещества, а если больше — то процесс образования осадка. Если же это произведение окажется равным произведению растворимости, то система будет находиться в состоянии равновесия.

Пример 11.1. Определите, выпадет ли осадок иодата бария при смешивании 10 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М BaCl_2 и 10 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ М KIO_3 .

Решение

При смешивании равных объемов исходных растворов концентрации растворенных веществ уменьшатся в 2 раза: $C(\text{Ba}^{2+}) =$

$= 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{IO}_3^-) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитаем величину произведения концентрации иона бария и квадрата концентрации иодат-ионов и сравним ее с произведением растворимости $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($K_S^0 = 1,5 \cdot 10^{-9}$). Поскольку ионная сила раствора в данном случае незначительна, то можно считать, что $K_S^0 \approx K_S$:

$$C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C^2(\text{IO}_3^-) = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (1,0 \cdot 10^{-3})^2 = 5,0 \cdot 10^{-10} < K_S,$$

следовательно, осадок иодата бария в данных условиях не образуется.

Если в растворе присутствуют несколько ионов, способных образовывать осадки с добавляемым реагентом, то «очередность» выпадения соответствующих осадков будет определяться их произведениями растворимости. Например, при добавлении раствора Na_2SO_4 к раствору, в котором содержатся в одинаковой концентрации ионы бария и кальция, в первую очередь начнет выпадать осадок BaSO_4 ($K_S^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$) и лишь затем — CaSO_4 ($2,5 \cdot 10^{-5}$). Это явление называется *дробным (фракционным) осаждением*.

11.2. Растворимость

При проведении анализа химика-аналитика чаще интересует не само произведение растворимости, а то, сколько вещества при данных условиях растворилось в определенном объеме растворителя. Таким образом, *растворимостью* (в количественном смысле) называют общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе.

Рассмотрим вначале случай, когда электролит присутствует в насыщенном растворе только в виде ионов, образовавшихся при его диссоциации. Обозначим молярную концентрацию электролита в его насыщенном растворе через S (моль/л), тогда $[\text{A}] = mS$, $[\text{B}] = nS$. Поэтому уравнение (11.4) будет выглядеть следующим образом:

$$K_S = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m S^m n^n S^n = m^m n^n S^{m+n},$$

откуда

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n}}. \quad (11.8)$$

В случае бинарного электролита уравнение (11.8) имеет такой вид:

$$S = \sqrt{K_S}. \quad (11.9)$$

Выражения типа (11.8) или (11.9) можно использовать и в тех случаях, когда ионы, образовавшиеся при растворении электролита, участвуют в различных побочных реакциях. При этом вместо реального используют условное произведение растворимости, которое предварительно рассчитывают по формуле (11.7).

Пример 11.2. Рассчитайте растворимость (моль/л) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воде при 25 °С.

Решение

Иодат бария относится к малорастворимым сильным электролитам. Можно считать, что он переходит в раствор только в виде ионов.

Для $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ $m = 1$, $n = 2$, следовательно, растворимость данной соли в воде такова:

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{1^1 \cdot 2^2}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ионная сила насыщенного раствора $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ будет очень малой, поэтому использование для расчетов термодинамического произведения растворимости вполне допустимо.

Уравнение (11.8) характеризует ионную растворимость вещества. Однако не все электролиты переходят в раствор исключительно в виде ионов: многие из них могут находиться в растворе и в виде молекул (рис. 11.2). Концентрация молекул вещества в его насыщенном растворе называется *молекулярной растворимостью* (S_0). Общая растворимость вещества равна сумме ионной и молекулярной растворимостей:

$$S = [A] + [AB]. \quad (11.10)$$

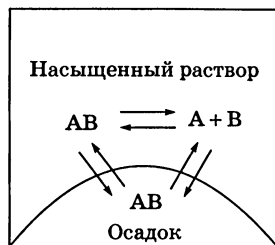


Рис. 11.2. Равновесие в системе «осадок — насыщенный раствор» для слабого электролита

Рассмотрим случай, когда вещество может находиться в растворе в виде незаряженного комплекса (либо ионной пары). Константа образования этого комплекса описывается таким уравнением:

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]}, \quad (11.11)$$

откуда

$$S_0 = [AB] = \beta[A][B] = \beta K_S. \quad (11.12)$$

Решение о том, можно ли пренебречь молекулярной растворимостью, принимается с учетом устойчивости комплекса и величины произведения растворимости. В табл. 11.2 приведены значения ионной и молекулярной растворимостей для некоторых бинарных электролитов. Присутствием молекул растворенного вещества в насыщенных растворах таких соединений, как $BaSO_4$ или $AgCl$, вполне можно пренебречь, а вот в случае $CuCO_3$ этого делать нельзя.

Таблица 11.2

Ионная и молекулярная растворимость некоторых соединений

Вещество	K_S	β	$\sqrt{K_S}$	$S_0 = \beta \cdot K_S$	$S_0/S \cdot 10^2$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,2
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	1,4
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^4$	$7,28 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1,7
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$3,8 \cdot 10^6$	$9,11 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	3,3
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^2$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	5,0
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	5,5
$CaCO_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^3$	$6,16 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	8,9
$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^6$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	98,9

Примечание. Для $CaCO_3$ и $CuCO_3$ не учитывалось протолитическое взаимодействие CO_3^{2-} с водой.

При оценке растворимости вещества по его произведению растворимости следует быть особенно осторожным в случае карбонатов, сульфидов, цианидов и т.п., а также малорастворимых комплексных соединений ионов металлов с органическими лигандами. Например, произведение растворимости HgS равно $1,6 \cdot 10^{-52}$,

растворимость же этого соединения в воде почти на 20 порядков превышает его ионную растворимость и составляет $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Таким образом, HgS вовсе не является настолько малорастворимым соединением, как этого можно было бы ожидать, исходя из величины K_S .

Следует учитывать молекулярную растворимость и в случае слабых кислот и оснований. Формулу для расчета молекулярной растворимости слабых кислот можно получить из выражения константы кислотности. Если обозначить кислоту как HA, то в упрощенном виде выражение для ее константы кислотности будет выглядеть следующим образом:

$$K_a = \frac{[H][A]}{[HA]}, \quad (11.13)$$

откуда

$$[HA] = \frac{[H][A]}{K_a} = \frac{K_S}{K_a}. \quad (11.14)$$

Например, для бензойной кислоты $K_S = 1,4 \cdot 10^{-6}$, $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$. Поэтому, согласно уравнению (11.14),

$$S_0 = 1,4 \cdot 10^{-6} / 6,3 \cdot 10^{-5} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ионную растворимость бензойной кислоты можно рассчитать по формуле (11.9). Таким образом, в целом растворимость данного вещества в воде составит:

$$S = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} + 2,2 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-3} + 2,2 \cdot 10^{-2} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Получается, что ионная растворимость составляет всего лишь около 5 % от общей растворимости бензойной кислоты.

Пример 11.3. Растворимость салициловой кислоты ($M = 138$ г/моль) в воде при 20 °C составляет 1,8 г/л; $K_{a,1} = 1,1 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте по этим данным произведение растворимости салициловой кислоты.

Решение

Молярная концентрация салициловой кислоты в ее насыщенном растворе составляет:

$$C = \frac{1,8}{138} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Общая растворимость салициловой кислоты равна сумме ионной и молекулярной растворимости. С учетом (11.9) и (11.14) получаем следующее уравнение:

$$\sqrt{K_S} + \frac{K_S}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Обозначим $\sqrt{K_S}$ как x и умножим левую и правую части полученного уравнение на $1,1 \cdot 10^{-3}$:

$$x^2 + 1,1 \cdot 10^{-3}x - 1,4 \cdot 10^{-5} = 0,$$

откуда

$$x = 3,5 \cdot 10^{-3}, \quad K_S = 1,2 \cdot 10^{-5}.$$

11.3. Влияние различных факторов на растворимость

Растворимость химических соединений вообще и малорастворимых электролитов в частности зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры, ионной силы раствора, присутствия в растворе избытка одноименного (общего) иона, а также протекания побочных реакций.

11.3.1. Природа растворяемого вещества и растворителя

В настоящее время не существует точных правил или каких бы то ни было количественных закономерностей, позволяющих предсказать растворимость любого соединения в любом растворителе или хотя бы предложить возможные случаи растворимости. Поэтому зависимость между химическим строением соединения и его растворимостью в различных растворителях приходится описывать с помощью эмпирических правил, которые обычно носят статистический характер (например, «подобное растворяется в подобном»). На растворимость оказывают влияние такие факторы, как склонность вещества к сольватации данным растворителем, способность растворенного вещества изменять структуру растворителя, кристаллическая модификация осадка, размер частиц осадка и т.д.

Неорганические кислоты в большинстве случаев хорошо растворимы в воде (за исключением кремниевой кислоты и некоторых других), а основания (за исключением щелочей) — плохо. Большинство солей, образованных сильными кислотами, хорошо растворимы в воде (за исключением BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , галогенидов свинца, ртути (I) и серебра). Большинство солей, образованных слабыми кислотами, плохо растворимы в воде (за исключением солей щелочных металлов и нитритов — кроме AgNO_2). Обычно плохо растворимы в воде соли, образованные ионами с одинаковой абсолютной величиной заряда и примерно одинакового размера. Например, LiF или CaF_2 , в состав которых входят катион и анион небольшого размера, и AgI , в состав которого входят крупный катион и анион, плохо растворимы в воде. В то же время иодид кальция и фторид серебра достаточно хорошо растворимы в воде.

Присутствие органического растворителя (например, этанола) в водном растворе обычно уменьшает растворимость мало-растворимых электролитов (CaSO_4 , KClO_4 и др.). Тем не менее иногда растворимость вещества при добавлении к водному раствору органического растворителя, напротив, увеличивается (это характерно, в частности, для Hg_2Cl_2).

11.3.2. Температура

На рис. 11.3 показана зависимость растворимости некоторых неорганических веществ в воде от температуры. В целом у большинства малорастворимых электролитов при повышении температуры растворимость в воде увеличивается, что связано с по-

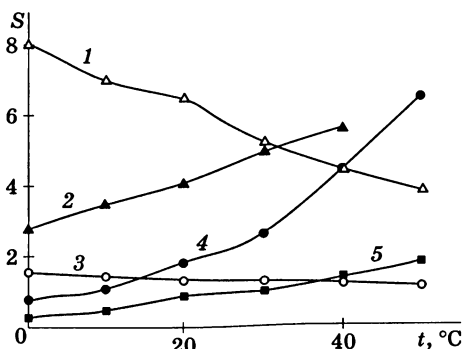


Рис. 11.3. Влияние температуры на растворимость некоторых мало-растворимых неорганических веществ:

1 — CaCO_3 ; 2 — PbSO_4 ; 3 — Li_2CO_3 ; 4 — KClO_4 ; 5 — $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$;
размерность S: мг/100 г воды (1, 2) и г/100 г воды (3–5)

ступлением дополнительной энергии, компенсирующей энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки, а также действием энтропийного фактора. Исключение составляют некоторые малорастворимые соединения кальция, магния, лития и др. Уменьшение растворимости при повышении температуры может быть связано с разрушением сольватных оболочек и т.д.

11.3.3. Ионная сила

Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов и, соответственно, повышению их концентрации в насыщенном растворе над осадком (так как активность ионов должна остаться прежней), т.е. к повышению растворимости. Явление возрастания растворимости малорастворимого электролита при увеличении ионной силы раствора называется *солевым эффектом*.

Пример 11.4. Рассчитайте растворимость иодата бария при ионной силе раствора, равной $5,0 \cdot 10^{-2}$.

Решение

Для расчета коэффициентов активности ионов при ионной силе $5,0 \cdot 10^{-2}$ можно использовать расширенное уравнение Дебая — Хюккеля. Коэффициент a для иона Ba^{2+} равен 5, а для иона IO_3^- — 4 (см. табл. 6.2). В результате расчетов получаем $y(\text{Ba}^{2+}) = 0,46$; $y(\text{IO}_3^-) = 0,82$. Эти значения подставим в выражение (11.6) и рассчитаем значение реального концентрационного произведения растворимости при указанном в условии задачи значении ионной силы:

$$K_S = \frac{K_S^0}{y(\text{Ba}^{2+}) \cdot y^2(\text{IO}_3^-)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,46 \cdot 0,82^2} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Следовательно, растворимость иодата бария такова:

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Это примерно в 1,5 раза больше, чем в чистой воде.

Если значение ионной силы таково, что для расчетов коэффициентов активности допустимо использовать предельный закон Дебая — Хюккеля или уравнение Дэвиса, которые не учитывают различия в размерах ионной атмосферы у разных ионов, то для вычисления концентрационного произведения растворимости можно использовать следующие выражения:

□ при очень малых ионных силах

$$\lg K_S = \lg K_S^0 + \Delta v z^2 A \sqrt{I}, \quad (11.15)$$

□ при ионной силе 0,1–0,5

$$\lg K_S = \lg K_S^0 + \Delta v z^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad (11.16)$$

где $\Delta v z^2 = m x^2 + n y^2$.

Например, рассчитаем значение K_S для иодата бария при ионной силе 0,30:

$$\Delta v z^2 = 1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot (-1)^2 = 6,$$

$$\lg K_S = \lg (1,5 \cdot 10^{-9}) + 6 \cdot 0,511 \left(\frac{\sqrt{0,30}}{1 + \sqrt{0,30}} - 0,2 \cdot 0,30 \right) = 7,92,$$

$$K_S = 1,2 \cdot 10^{-8}.$$

11.3.4. Общий (одноименный) ион

Из определения произведения растворимости следует, что повышение активности в растворе одного иона, образующегося при растворении малорастворимого электролита, должно привести к уменьшению активности второго — так, чтобы их произведение оставалось неизменным. Если к раствору добавить некоторое количество хорошо растворимого электролита, содержащего тот же ион, что и малорастворимый электролит, то растворимость малорастворимого электролита уменьшится. Это явление называется *эффектом общего (одноименного) иона*.

Пример 11.5. Рассчитайте растворимость иодата бария в $5,0 \cdot 10^{-2}$ М NaIO_3 .

Решение

Концентрация иодат-ионов, образовавшихся при растворении иодата бария, значительно меньше, чем $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поэтому

можно принять, что $[\text{IO}_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для расчетов воспользуемся полученным в примере 11.4 концентрационным произведением растворимости при $I = 5,0 \cdot 10^{-2}$. Из уравнения, описывающего произведение растворимости, следует:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{(5,0 \cdot 10^{-2})^2} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Итак, по сравнению с примером 11.4 концентрация ионов бария в растворе, или, иными словами, растворимость иодата бария, уменьшилась примерно на 3 порядка. Таким образом, влияние эффекта общего иона на растворимость сказывается значительно сильнее, чем влияние солевого эффекта.

Эффект общего иона широко используется в аналитической химии. При добавлении избытка осадителя добиваются более полного осаждения определяемого иона (например, в гравиметрии). При увеличении концентрации иона-осадителя растворимость осаждаемого иона уменьшается. Исходя из этого можно сделать неверное заключение о том, что при добавлении бесконечно большого его избытка растворимость интересующего нас соединения станет бесконечно малой. На самом деле все обстоит гораздо сложнее. Рассмотрим влияние избытка общего иона на растворимость сульфата бария, который присутствует в растворе в виде не только ионов, но и молекул.

Пример 11.6. Рассчитайте растворимость сульфата бария в 0,10 М Na_2SO_4 .

Решение

Согласно данным табл. 11.1, $K_S^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ионная сила 0,10 М Na_2SO_4 равна 0,30. Величина $K_S(\text{BaSO}_4)$ при такой ионной силе, согласно уравнению (11.15), будет составлять $1,7 \cdot 10^{-9}$, а значит,

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9}}{0,10} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Величина термодинамической константы образования BaSO_4 равна 230. При ионной силе 0,30 она, согласно уравнению (9.21),

уменьшится примерно до 60. Молекулярная растворимость BaSO_4 при ионной силе 0,30 составит:

$$S_0 = \beta K_S = 60 \cdot 1,7 \cdot 10^{-9} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в целом растворимость BaSO_4 будет равна $1,2 \cdot 10^{-7}$, что примерно в 7 раз больше ионной растворимости.

Молекулярная растворимость не зависит от концентрации иона осадителя в растворе. Она представляет собой предел, ниже которого растворимость осаждаемого соединения при добавлении избытка иона-осадителя быть не может.

В ряде случаев добавление значительного избытка общего иона приводит к повышению растворимости, например, за счет протекания побочных реакций комплексообразования.

Пример 11.7. Рассчитайте растворимость AgCl в 0,10 М HCl .

Решение

Растворимость AgCl равна сумме равновесных концентраций частиц Ag^+ , AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и AgCl_4^{3-} :

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Для водного раствора AgCl , не содержащего избытка хлорид-ионов, молекулярная растворимость составляет примерно 1,4 % от общей растворимости (табл. 11.2); присутствие заряженных комплексов можно вообще не учитывать. Однако при увеличении избытка хлорид-ионов в растворе их концентрация начинает увеличиваться.

Выражение для расчета растворимости AgCl в присутствии избытка Cl^- можно получить точно таким же образом, как это было сделано ранее для молекулярной растворимости этого соединения (см. § 11.2):

$$\begin{aligned} S &= \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 K_S + \beta_2 K_S [\text{Cl}^-] + \beta_3 K_S [\text{Cl}^-]^2 + \beta_4 K_S [\text{Cl}^-]^3 = \\ &= K_S \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 + \beta_2 [\text{Cl}^-] + \beta_3 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^3 \right). \end{aligned}$$

Значения термодинамических общих констант образования хлоридных комплексов серебра таковы: $\beta_1 = 1,1 \cdot 10^3$; $\beta_2 = \beta_3 = 1,1 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 2,0 \cdot 10^5$. Ионную силу при расчетах мы учитывать не будем, а равновесную концентрацию хлорид-ионов примем равной $0,10$ моль/л:

$$S = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (10 + 1,1 \cdot 10^3 + 1,1 \cdot 10^4 + 1,1 \cdot 10^3 + 2,0 \cdot 10^2) = \\ = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Наибольший вклад в растворимость, как это следует из расчетов, вносят ионы AgCl_2^- , а наименьший — Ag^+ . Если бы мы вообще не учитывали комплексообразование, то рассчитанное значение растворимости было бы равно $1,8 \cdot 10^{-9}$, а если бы учитывали только образование незаряженных комплексов AgCl , то $2,0 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 11.4 показано влияние равновесной концентрации аниона на растворимость некоторых малорастворимых соединений серебра. Вначале при увеличении концентрации аниона растворимость уменьшается, что обусловлено эффектом общего иона, затем она достигает некоторого минимального значения, соответствующего молекулярной растворимости, после чего, вследствие образования анионных комплексов, начинает увеличиваться.

Для малорастворимых кислот и оснований одноименными ионами в водных растворах являются, соответственно, H_3O^+ и OH^- . Рассмотрим влияние pH на растворимость таких соединений.

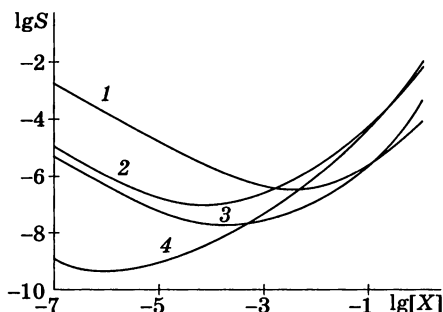


Рис. 11.4. Зависимость растворимости AgX в воде от равновесной концентрации аниона:

1 — хлорид; 2 — тиоцианат; 3 — бромид; 4 — йодид

Пример 11.8. Рассчитайте растворимость бензойной кислоты при рН 2,0.

Решение

Как уже было показано выше, растворимость бензойной кислоты в воде складывается из равновесных концентраций неионизированных молекул бензойной кислоты и бензоат-иона:

$$S = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{K_S}{K_a} + \frac{K_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

С учетом того, что $K_S = 1,4 \cdot 10^{-6}$, $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ и $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, получаем:

$$S = \frac{1,4 \cdot 10^{-6}}{6,3 \cdot 10^{-5}} + \frac{1,4 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Первое слагаемое данной суммы значительно превышает второе, иначе говоря, растворимость бензойной кислоты при рН 2 практически полностью обусловлена ее молекулярной составляющей.

Пример 11.9. При каком значении рН начнет осаждаться $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора, концентрация Fe^{3+} в котором составляет $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л? При каком значении рН осаждение ионов железа можно считать полным?

Решение

Будем считать, что $1,0 \cdot 10^{-2}$ М — это равновесная концентрация ионов Fe^{3+} . Запишем выражение для произведения растворимости гидроксида железа (III):

$$K_S = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3,$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 1,8 \cdot 10^{-12},$$

а следовательно,

$$\text{pH} = 14,0 + \lg(1,8 \cdot 10^{-12}) = 2,3.$$

Осаждение считается полным, если остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе становится меньше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Таким образом, осаждение Fe^{3+} можно считать полным при $\text{pH} > 3,6$.

Пример 11.10. Рассчитайте общую концентрацию ионов Al^{3+} в его насыщенном водном растворе, pH которого равен 12.

Решение

Ион алюминия может присутствовать в растворе в виде следующих частиц: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ равно $3,2 \cdot 10^{-34}$, а общие константы образования гидроксидных комплексов таковы: $\beta_1 = 1,1 \cdot 10^9$, $\beta_2 = 5,0 \cdot 10^{18}$, $\beta_3 = 1 \cdot 10^{27}$, $\beta_4 = 1 \cdot 10^{33}$.

Итак,

$$\begin{aligned} S &= [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \\ &= \frac{K_S}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{\beta_1 K_S}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_2 K_S}{[\text{OH}^-]} + \beta_3 K_S + \beta_4 K_S [\text{OH}^-] = \\ &= K_S \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_2}{[\text{OH}^-]} + \beta_3 + \beta_4 [\text{OH}^-] \right). \end{aligned}$$

При pH 12 (т.е. при $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) растворимость составит:

$$\begin{aligned} S &= 3,2 \cdot 10^{-34} \times \\ &\times \left(\frac{1}{(1 \cdot 10^{-2})^3} + \frac{1,1 \cdot 10^9}{(1 \cdot 10^{-2})^2} + \frac{5,0 \cdot 10^{18}}{1 \cdot 10^{-2}} + 1 \cdot 10^{27} + 1 \cdot 10^{33} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \right) = \\ &= 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Как следует из расчетов, основной вклад в растворимость при pH 12,0 вносят частицы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а существованием в растворе других указанных частиц можно было пренебречь и использовать для расчета растворимости формулу $S = \beta_4 K_S [\text{OH}^-]$.

На рис. 11.5 показана логарифмическая зависимость растворимости гидроксида алюминия от pH . Минимальная растворимость, соответствующая молекулярной растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$

($3 \cdot 10^{-7}$ моль/л), достигается при $\text{pH} \approx 7$. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ будет хорошо растворяться в растворах кислот (например, в 0,1 М CH_3COOH или HCl) или щелочей (например, в 0,1 М NaOH), а вот в 0,1 М NH_3 ($\text{pH} \sim 11$) его растворимость будет не слишком высокой. Если к щелочному раствору, содержащему 0,1 моль/л $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, добавить достаточное количество NH_4Cl для того, чтобы образовался аммиачный буфер, то pH раствора понизится до 8–10, а поскольку S_{Al} при таких значениях pH значительно меньше, чем 0,1 М, то $\text{Al}(\text{OH})_3$ начнет выпадать в осадок.

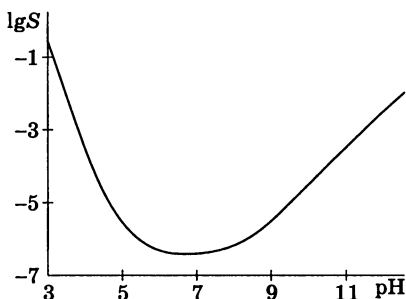


Рис. 11.5. Зависимость логарифма общей концентрации ионов алюминия в насыщенном водном растворе от pH

11.3.5. Побочные реакции

Ионы, образующиеся при растворении электролита, могут вступать в различные реакции с другими ионами, находящимися в растворе. В результате подобных реакций равновесие в системе «осадок \rightleftharpoons насыщенный раствор» смещается в сторону преимущественного протекания процесса растворения, т.е. растворимость малорастворимого электролита увеличивается, а значит, и при определенных условиях его можно будет практически полностью перевести в раствор.

Рассмотрим, как влияют протолитические реакции на растворимость малорастворимых электролитов, в состав которых входят анионы, в заметной степени проявляющие основные свойства (карбонаты, сульфиды, цианиды, оксалаты и т.п.). При повышении в растворе концентрации ионов H_3O^+ такие ионы протонируются, в результате чего растворимость электролита увели-

чивается. Влияние рН определяется степенью основности аниона. Например, на растворимость карбонатов изменение рН оказывает большее влияние, чем на растворимость оксалатов, а на оксалаты, в свою очередь, большее влияние, чем на сульфаты.

Пример 11.11. Рассчитайте растворимость карбоната, оксалата и сульфата бария при рН 4,0.

Решение

Карбонат-ионы, образующиеся при растворении карбоната бария, подвергаются протонированию с образованием гидрокарбонат-ионов и угольной кислоты. Концентрация ионов Ba^{2+} в растворе (иными словами, растворимость BaCO_3) равна общей концентрации угольной кислоты:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha(\text{H}_2\text{CO}_3).$$

Произведение равновесной концентрации ионов Ba^{2+} и общей концентрации угольной кислоты будет представлять собой условное произведение растворимости BaCO_3 :

$$K'_S = [\text{Ba}^{2+}] \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3),$$

откуда

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{K'_S}.$$

Условное произведение растворимости BaCO_3 связано с его реальным концентрационным произведением растворимости (которое мы примем равным термодинамическому) следующим выражением:

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha(\text{CO}_3^{2-})}.$$

Рассчитаем молярную долю карбонат-ионов при рН 4,0 (для угольной кислоты $K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$):

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} + (1,0 \cdot 10^{-4})^2} = \\ &= 2,2 \cdot 10^{-9}, \end{aligned}$$

следовательно,

$$K'_S = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{2,2 \cdot 10^{-9}} = 0,18,$$

т.е.

$$S = \sqrt{0,18} = 0,43 \text{ моль/л.}$$

Принцип расчета растворимости оксалата и сульфата бария аналогичен. Щавелевая кислота является более сильной ($K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$), чем угольная, а оксалат, соответственно, более слабым основанием, чем карбонат. При pH 4,0 в растворе будут находиться оксалат- и гидроксалаат-ионы, а концентрация неионизированных молекул щавелевой кислоты будет очень мала, поэтому молярную долю оксалат-иона можно рассчитать следующим образом:

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5,4 \cdot 10^{-5}}{5,4 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-4}} = 0,35,$$

откуда

$$K'_S = \frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,35} = 3,1 \cdot 10^{-7},$$

т.е.

$$S = \sqrt{3,1 \cdot 10^{-7}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Сульфат-ион является еще более слабым основанием (для гидросульфат-иона $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$), при pH 4,0 его молярная доля близка к 1, поэтому $K'_S \approx K_S$. Растворимость сульфата бария составит:

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Влияние pH на растворимость карбоната, оксалата и сульфата бария показано на рис. 11.6. Растворимость BaCO_3 начинает увеличиваться при $\text{pH} < 11$, BaC_2O_4 — при $\text{pH} < 4$, а BaSO_4 — при $\text{pH} < 2$.

Соединения бария хорошо поглощают рентгеновское излучение, поэтому BaSO_4 используется в медицине в качестве рентгеноконтрастного средства (например, при обследовании желудочно-кишечного тракта). Ион Ba^{2+} токсичен для организма, следовательно, растворимые соли бария использовать для приема внутрь нельзя. Однако сульфат бария малорастворим в воде и при приеме внутрь не оказывает токсического действия. Карбонат бария также малорастворим в воде, зато легко растворяется в желудочном соке (pH 1,5–2). Растворимость же BaSO_4 и при pH желудочного сока остается достаточно низкой.

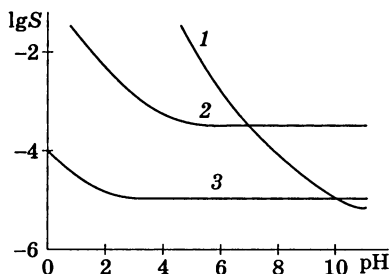
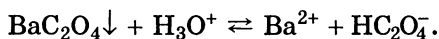


Рис. 11.6. Влияние pH на растворимость карбоната (1), оксалата (2) и сульфата бария (3)

Необходимо отметить, что значения pH в примере 11.11 относятся не к исходному раствору, в котором предполагается растворять рассматриваемые электролиты, а к раствору, полученному уже в результате их растворения. Если взять, например, $1,0 \cdot 10^{-4}$ М HCl, то даже без проведения расчетов видно, что в 1 л его сможет раствориться всего лишь около $1 \cdot 10^{-4}$ М BaCO_3 . Очевидно, что исходная концентрация кислоты в растворе, в котором растворяли BaCO_3 , была значительно выше (либо это был буферный раствор с достаточно большой буферной емкостью). Это связано с тем, что при растворении BaCO_3 и других электролитов, которые содержат анионы, являющиеся сильными основаниями, затрачиваются протоны. Если растворимость электролита мала, то изменение pH будет небольшим, если же она достаточно велика, то и pH в процессе растворения заметно увеличится.

Рассчитаем растворимость BaC_2O_4 в $1,0 \cdot 10^{-4}$ М HCl. Процесс растворения можно описать следующим равновесием:



Данное равновесие характеризуется такой константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_S}{K_{a,2}} = 2,0 \cdot 10^{-3}.$$

Так как $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = S$ и $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} - S$, можно записать:

$$\frac{S^2}{1,0 \cdot 10^{-4} - S} = 2,0 \cdot 10^{-3},$$

т.е.

$$S^2 + 2,0 \cdot 10^{-3} S - 2,0 \cdot 10^{-7} = 0,$$

откуда

$$S = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Сравните полученное значение с рассчитанной выше величиной растворимости оксалата бария при pH 4,0.

В примере 11.7 было рассмотрено влияние комплексообразования на растворимость в том случае, если лиганд является одноименным ионом. Рассмотрим пример увеличения растворимости малорастворимого электролита под влиянием постороннего лиганда.

Пример 11.12. Определите растворимость AgCl , AgBr и AgI в 0,5 М NH_3 .

Решение

Алгоритм решения данной задачи будет таким же, как и для примера 11.11. Вначале рассчитаем $\alpha(\text{Ag}^+)$, затем K'_S и, наконец, растворимость.

Значения общих констант образования аммиачных комплексов серебра таковы: $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$. Общую концентрацию NH_3 мы примем равной равновесной и, кроме того, при столь большой концентрации лиганда очевидно, что в растворе будет преобладать комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$. Таким образом,

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,5^2} \approx 2 \cdot 10^{-7}.$$

Условные произведения растворимости галогенидов серебра таковы: $\text{AgCl} — 9 \cdot 10^{-4}$, $\text{AgBr} — 3 \cdot 10^{-6}$, $\text{AgI} — 4 \cdot 10^{-10}$. Таким образом, растворимость данных соединений составит, соответственно, $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Зависимость растворимости галогенидов серебра от равновесной концентрации аммиака показана на рис. 11.7. Характер изменения растворимости для всех трех галогенидов одинаков. Различия в растворимости при одинаковой равновесной концентрации аммиака связаны с различиями в величинах K_S самих галогенидов серебра. Устойчивости образующихся аммиачных комплексов

«не хватает» для растворения более или менее заметных количеств AgI , в то время как AgCl растворяется в растворах NH_3 . Действительно, для того чтобы растворимость AgCl достигла $0,1$ моль/л, равновесная концентрация NH_3 должна составлять примерно $1,7$ моль/л, в то время как для достижения той же растворимости AgI концентрация NH_3 должна быть равной $2,5 \cdot 10^3$ моль/л, что абсолютно нереально.

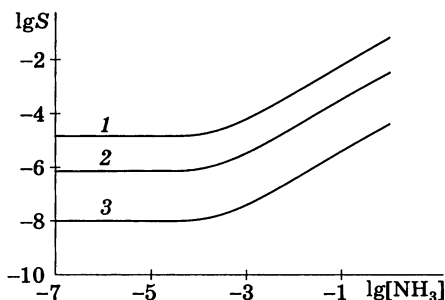


Рис. 11.7. Зависимость растворимости хлорида (1), бромида (2) и иодида серебра (3) от равновесной концентрации аммиака

11.4. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов

Очевидно, что растворение осадка начнется в том случае, если в растворе над ним произведение концентраций ионов станет меньше величины произведения растворимости. Частичное или полное растворение осадков может происходить при следующих обстоятельствах: разбавлении раствора; его нагревании (если, конечно, нагревание приводит к повышению растворимости); увеличении ионной силы, а также добавлении к раствору веществ, реагирующих с ионами, образующимися при растворении осадка. Последнее можно проиллюстрировать при помощи рис. 11.8.

В общем случае условия растворения осадка будут зависеть от величины K_S осадка, а также свойств (β , K_a) того соединения, которое образуется в результате его растворения. Попробуйте объяснить и, если необходимо, подтвердить расчетами, почему



Рис. 11.8. Различные реакции, способствующие растворению осадков (т.е. смещению равновесия вправо)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в присутствии NH_3 , а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — нет; почему AgCl не растворяется в разбавленной HNO_3 ; почему MnS растворяется в разбавленных кислотах, а CuS — нет; зачем в процессе перевода ионов бария в раствор вначале из BaSO_4 получают BaCO_3 и т.д.

Глава 12

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА



Кто-то ради насмешки спросил философа:

— Если я сожгу тысячу мин дерева, сколько получится мин дыма?

— Взвесь, — сказал Демонакт, — золу, все остальное — вес дыма.

Лукиан из Самосаты

12.1. Общая характеристика гравиметрии

Гравиметрией называют совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде или в виде соединений точно известного состава.

Термин «гравиметрия» происходит от лат. *gravis* — тяжелый и греч. *metreō* — измеряю. Устаревшее название гравиметрии — «весовой метод анализа»: оно не совсем верно отражает сущность данного метода анализа, поскольку аналитическим сигналом в гравиметрии является масса, а не вес. Напомним, что массой называется мера инерционных и гравитационных свойств тела. Вес — это сила, с которой тело действует на опору или подвес. Масса измеряется в кг (г, мг и т.д.), а вес — в ньютонах. Вес (P) и масса (m) связаны друг с другом уравнением $P = mg$. При изменении величины ускорения свободного падения вес тела изменяется, поэтому вес одного и того же количества вещества, находящегося, например, на экваторе и на Северном полюсе или на Земле и на Луне, будет везде разным, масса же этого вещества будет везде одинаковой.

Гравиметрия является, по-видимому, первым из известных методом количественного анализа. За последние полтора века типичная методика гравиметрического определения практически не изменилась. Большой вклад в развитие техники гравиметрического определения внесли шведские ученые Торнберн Бергман (см. с. 12) и Йенс Якоб Берцелиус (*Berzelius*) (1779–1848). В начале XX в. американский ученый Теодор Ричардс (*Richards*) (1868–1928), лауреат Нобелевской премии по химии 1914 г., разработал и усовершенствовал большое количество методик гравиметрического определения серебра и хлоридов. Эти методики были использованы им для определения атомных масс 25 химических элементов.

Несмотря на свои недостатки (в частности, длительность и трудоемкость: в некоторых случаях анализ занимает несколько дней), гравиметрическое определение используется до сих пор, так как является одним из немногочисленных представителей безэталонных методов анализа. Как уже было показано в главе 2, расчет содержания определяемого вещества в рамках таких методов проводится непосредственно по величине аналитического сигнала. Вследствие этого гравиметрию нередко используют в качестве

метода сравнения при проверке правильности определений, выполненных другими методами, в качестве арбитражного метода анализа, для проверки стандартных образцов и т.п. Погрешность результатов гравиметрических определений невелика (обычно не более 0,1–0,2 %) и определяется, главным образом, погрешностью измерения массы.

12.2. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы

Известны два основных варианта гравиметрических определений: метод осаждения и метод отгонки.

Чаще всего при гравиметрических определениях используют метод осаждения: навеску определяемого вещества растворяют в воде, а к полученному раствору добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок тем или иным способом отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо, прокаливают — и затем измеряют его массу.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, носит название *осаждаемой формы*. Соединение, масса которого является аналитическим сигналом, называют *гравиметрической формой*. В ряде случаев осаждаемая и гравиметрическая формы представляют собой одно и то же вещество, но часто — это все-таки разные вещества. Например, при определении ионов бария в виде BaSO_4 данное соединение является одновременно и осаждаемой, и гравиметрической формой. В то же время при определении ионов кальция в виде оксалата осаждаемой формой является CaC_2O_4 . Однако это вещество термически неустойчиво и в зависимости от условий прокаливания превращается в CaCO_3 (при температуре 470–530 °С) или CaO (900–1000 °С). Именно одно из этих веществ (а не CaC_2O_4) и будет являться гравиметрической формой.

Вещества, претендующие на роль осаждаемой и/или гравиметрической формы, должны обладать определенными свойствами. Так, необходимо, чтобы осаждаемая форма была практически

нерастворимой: масса вещества, остающегося неосажденным, должна составлять менее $1 \cdot 10^{-4}$ г (примерно 10^{-6} моль), что соответствует нижнему пределу измерения массы с помощью обычных аналитических весов. Кроме того, образующийся осадок должен по возможности быть крупнокристаллическим и легко отделяться от раствора, а также быть как можно более чистым или, по крайней мере, легко отмываться от посторонних примесей. Гравиметрическая форма должна представлять собой устойчивое стехиометрическое соединение известного состава. *Желательно, чтобы молярная масса гравиметрической формы превышала молярную массу определяемого вещества:* в этом случае погрешности взвешивания будут в минимальной степени сказываться на результатах анализа.

При использовании *метода отгонки* часть анализируемого объекта является летучей — либо летучее соединение образуется из определяемого вещества в процессе химической реакции. Методы отгонки бывают прямыми и косвенными (рис. 12.1). В первом случае аналитическим сигналом является увеличение массы поглотителя, а во втором — уменьшение массы исходной пробы. Прямой метод отгонки используется, например, для определения углерода в органических соединениях, а косвенный — для определения влажности различных материалов.

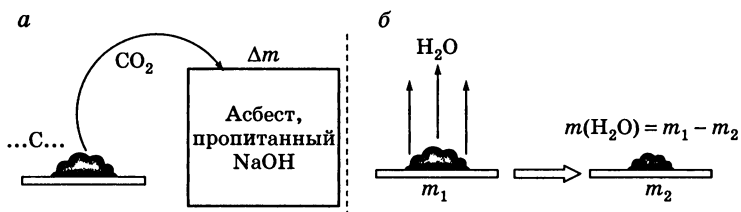


Рис. 12.1. Прямой (а) и косвенный (б) методы отгонки

Реже встречается еще один вариант гравиметрического определения, называемый *методом выделения*: в этом случае определяемое вещество отделяют от других компонентов смеси обычным фильтрованием или центрифугированием. К такого рода гравиметрическим определениям можно отнести также процесс определения зольности органических материалов: органическое вещество разрушают с образованием летучих продуктов, а затем

измеряют массу оставшейся золы, состоящей из нелетучих неорганических веществ, которые содержались в исследуемом материале и продуктах их разложения.

Наряду с перечисленными известны такие гравиметрические методы, как термогравиметрия и электрогравиметрия, которые обычно относят к инструментальным методам анализа. В электрогравиметрии «реагентом» является электрический ток. В результате протекания процесса электролиза определяемое вещество осаждается на электроде (на катоде, например, Ag^+ в виде Ag или на аноде, например, свинец в виде PbO_2). Аналитическим сигналом является увеличение массы электрода.

12.3. Понятие о механизме образования осадка

В главе 11 было показано, что для образования осадка необходимо, чтобы произведение концентраций ионов, входящих в его состав, оказалось больше произведения растворимости. Однако не следует думать, что если это условие будет выполнено, то осадок выпадет мгновенно. Образование осадка является сложным процессом, зачастую «растянутым» во времени и включающим в себя несколько стадий. Представления о механизме этого процесса понадобятся нам для того, чтобы подобрать оптимальные условия гравиметрического определения, т.е. уяснить, почему, например, осаждение необходимо проводить из горячего раствора или почему одни осадки следует оставлять на некоторое время в контакте с раствором, а другие — сразу отделять от него и т.д.

Момент смешивания реагентов и визуально заметное появление осадка разделяет некоторый промежуток времени, называемый *индукционным периодом*. Величина этого периода зависит от химической природы образующегося осадка (например, для BaSO_4 она больше, чем для AgCl), концентрации реагентов, методики проведения эксперимента, чистоты реагентов и т.д. Образованию осадка предшествует образование пересыщенного раствора. Напомним, что концентрация вещества в насыщенном растворе называется растворимостью. Максимальная концентрация вещества в пересыщенном растворе, при которой последний еще

остаётся устойчивым, называется *сверхрастворимостью*. Типичная зависимость растворимости и сверхрастворимости от температуры показана на рис. 12.2.

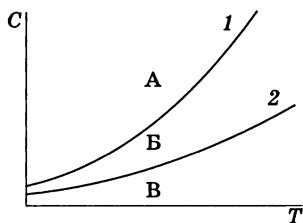


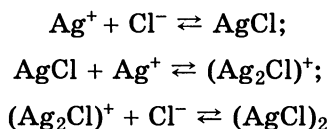
Рис. 12.2. Зависимость сверхрастворимости (1) и растворимости (2) от температуры:

А — неустойчивый пересыщенный раствор; Б — устойчивый пересыщенный раствор; В — ненасыщенный раствор

Разность между сверхрастворимостью и растворимостью зависит от природы вещества. Например, у BaSO_4 сверхрастворимость превышает растворимость примерно в тысячу раз, т.е. данное вещество склонно образовывать пересыщенные растворы; у CaC_2O_4 сверхрастворимость больше растворимости примерно в 30 раз, а у AgCl — всего лишь в 5 раз. Область под кривой растворимости соответствует ненасыщенному раствору, область между двумя кривыми — такому пересыщенному раствору, который в отсутствие внешних воздействий (например, внесения в него кристаллика растворенного вещества или попадания пылинки) может существовать достаточно долго. Область выше кривой сверхрастворимости соответствует нестабильному пересыщенному раствору. Образование осадка из такого раствора будет происходить даже в том случае, если полностью исключить все внешние воздействия.

Процесс образования осадка начинается с возникновения первичных центров кристаллизации (первичных зародышей), которое может быть спонтанным (гомогенным) или индуцированным (гетерогенным). В первом случае в растворе образуется группа ионов, размер которой превышает некоторую критическую величину. Во втором случае образование первичного зародыша происходит в результате адсорбции ионов на поверхности посторонней частицы (например, пылинки). Гетерогенный механизм образо-

вания центров кристаллизации встречается чаще, чем гомогенный. Процесс образования первичного зародыша можно представить следующим образом:



и т.д. — до тех пор, пока не образуется $(\text{AgCl})_n$.

Размер критического зародыша (т.е. величина n) зависит от природы ионов, участвующих в его образовании, и составляет, по одним данным, 2–9 ионов, а по другим — до 100 ионов. Частицы, содержащие меньше ионов, чем критический зародыш, склонны к разрушению и растворению. С другой стороны, частицы более крупные, чем критический зародыш, уже не склонны к растворению — и, напротив, стремятся к дальнейшему укрупнению. Укрупнение частиц осадка включает в себя такие процессы, как диффузия ионов к поверхности осадка, адсорбция их на поверхности и включение в кристаллическую решетку.

Образующиеся осадки могут быть *кристаллическими* либо *аморфными*. Большинство аморфных осадков также имеют кристаллическую структуру, но состоят из множества слабо связанных между собой очень мелких кристаллов. Характер образующегося осадка определяется соотношением скоростей двух процессов: образования зародышей и роста первичных центров кристаллизации, а это соотношение, в свою очередь, зависит от относительного пересыщения раствора, возникающего при добавлении раствора осадителя. Относительное пересыщение описывается формулой

$$\text{ОП} = \frac{Q-S}{S}, \quad (12.1)$$

где Q — концентрация осаждаемого компонента в какой-то момент времени в пересыщенном растворе; S — концентрация осаждаемого компонента в насыщенном растворе («растворимость»).

Скорости процессов образования первичных зародышей и роста кристаллов связаны с относительным пересыщением следующим уравнением:

$$v = k \cdot (\text{ОП})^n. \quad (12.2)$$

Для первого из указанных процессов $n \approx 4$, а для второго $n = 1$, однако величина k для процесса роста кристаллов больше, чем для процесса образования центров кристаллизации.

Примерная зависимость скоростей процессов образования первичных центров (зародышей) и роста образовавшихся кристаллов от относительного пересыщения показана на рис. 12.3.

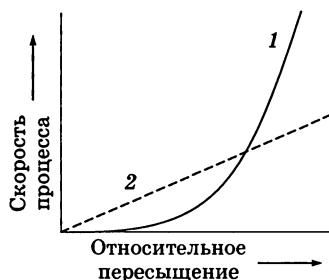


Рис. 12.3. Зависимость скоростей процессов образования первичных центров кристаллизации (1) и роста кристаллов (2) от величины относительного пересыщения

При малых значениях относительного пересыщения преобладает рост кристаллов, вследствие чего образуется малое количество крупных кристаллов, при больших — образование новых первичных центров кристаллизации, поэтому образуется множество мелких кристаллов.

При гравиметрическом методе стремятся получить крупнокристаллические осадки: они обычно бывают более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность, а следовательно, адсорбируют меньше примесей; кроме того, крупнокристаллические осадки легче отфильтровываются. Для образования крупнокристаллического осадка необходимо, чтобы величина относительного пересыщения при добавлении осадителя оказалась незначительной. Этого добиваются за счет увеличения S или уменьшения Q [см. формулу (12.1)]. Для увеличения S в качестве осаждаемой формы выбирают такое вещество, растворимость которого не слишком мала: очень мало растворимые вещества (например, гидроксиды) образуют преимущественно аморфные осадки. Поскольку при возрастании температуры растворимость большинства малорастворимых веществ

увеличивается, сам процесс осаждения ведут при повышенной температуре. Иногда в раствор также добавляют вещества, увеличивающие растворимость осадка (естественно, в разумных пределах).

Для уменьшения Q осаждение ведут из разбавленных растворов, причем раствор осадителя добавляют медленно, по каплям, а реакционную смесь при этом постоянно перемешивают. Очень медленного поступления осадителя можно добиться также с помощью специального приема, называемого *методом возникающих реагентов* или *осаждением из гомогенного раствора*. При использовании такого к раствору добавляют не сам осадитель, а его «предшественник», т.е. вещество, из которого осадитель образуется в процессе медленно протекающей химической реакции (например, гидролиза или, наоборот, синтеза). Реакция образования осадителя протекает равномерно во всем объеме раствора, что исключает появление местного избытка данного вещества. В результате осаждения из гомогенного раствора можно получить кристаллические осадки таких веществ, при обычном осаждении которых образуются лишь аморфные осадки. Некоторые вещества, используемые в методе возникающих реагентов, приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

**Некоторые вещества, используемые
в методе возникающих реагентов**

Осадитель	Реагент	Реакция получения осадителя	Определяемые ионы
OH^-	Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
S^{2-}	Тиоацетамид	$(\text{NH}_2)_2\text{CS} + \text{H}_2\text{O} =$ $= (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{S}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$
SO_4^{2-}	Диметилсульфат	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Ba^{2+}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Диэтилоксалат	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+}
PO_4^{3-}	Триметилфосфат	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zn^{2+}

не задерживаются обычными фильтрами, что ведет к потере осаждаемого вещества.

Подробно механизм образования и свойства коллоидных систем изучаются в курсе коллоидной химии. Здесь мы лишь кратко рассмотрим некоторые аспекты, которые важны для гравиметрии.

Вначале разберем, почему коллоидные системы являются устойчивыми, иначе говоря, почему частицы дисперсной фазы могут сколь угодно долго находиться во взвешенном состоянии. Главной причиной такой устойчивости является наличие у коллоидных частиц электрического заряда, который не позволяет им объединяться друг с другом, превращаясь в более крупные образования, которые оседали бы под действием силы тяжести. Образование заряженных коллоидных частиц происходит так. Допустим, к раствору NaCl добавляют избыток раствора AgNO_3 . При взаимодействии ионов Ag^+ и Cl^- образуются частицы («агрегаты»), содержащие данные ионы. Размер таких частиц соответствует коллоидной степени дисперсности. В растворе наряду с образующимися агрегатами находятся ионы Ag^+ , Na^+ и NO_3^- . На поверхности агрегатов будут адсорбироваться преимущественно ионы Ag^+ (см. § 12.5, правило Фаянса — Панета — Хана), в результате чего она будет приобретать положительный заряд. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности агрегата и определяющие заряд коллоидной частицы, носят название *потенциалопределяющих*. Агрегат вместе с адсорбированными на нем потенциалопределяющими ионами называют *ядром*. Потенциалопределяющие ионы и соответствующие им противоионы, остающиеся в растворе, создают *двойной электрический слой* (ДЭС) — тонкий электрический слой, образующийся из пространственно разделенных зарядов противоположного знака на границе раздела двух фаз (в данном случае агрегата и раствора). Слой противоионов состоит из двух частей. Некоторое их количество непосредственно примыкает к поверхности раздела фаз. Эту часть противоионов называют *адсорбционным слоем*. Толщина такого слоя равна радиусу образующих его гидратированных ионов. Оставшиеся противоионы образуют *диффузионный слой*. Толщина этого слоя может быть достаточно большой и зависит от различных факторов. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов называется *гранулой*, а вместе со всем двойным электрическим

слоем — *мицеллой*. Мицелла является электронейтральной частицей, в то время как гранула — заряженной: ее заряд зависит от заряда потенциалопределяющих ионов. Таким образом, строение коллоидной частицы хлорида серебра, образующейся при добавлении к раствору NaCl избытка раствора AgNO_3 , можно представить себе следующим образом (рис. 12.4).

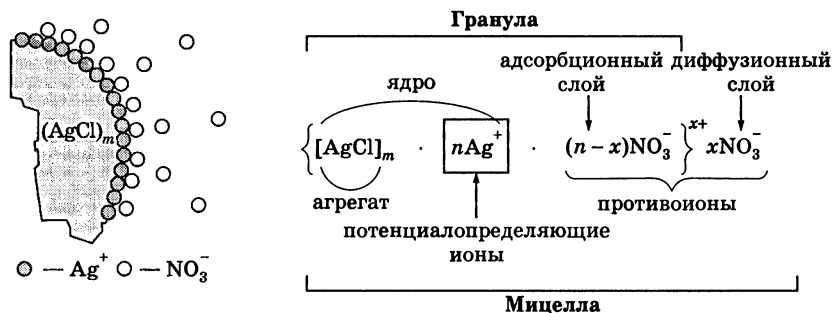


Рис. 12.4. Строение коллоидной частицы хлорида серебра

Коллоидные частицы находятся в растворе в постоянном движении. Очевидно, что при движении коллоидной частицы двойной электрический слой разрывается, причем разрыв происходит в диффузионном слое противоионов, тогда как адсорбционный слой движется вместе с частицей. Место указанного разрыва называется *плоскостью скольжения*. В результате разрыва двойного электрического слоя частица дисперсной фазы и раствор приобретают разноименные заряды, что приводит к возникновению разности потенциалов, называемой ζ (*дзета*)-*потенциалом*. Благодаря наличию двойного электрического слоя коллоидные частицы не слипаются друг с другом. Если же этот слой каким-либо образом «убрать», то коллоидные частицы смогут провзаимодействовать друг с другом с образованием более крупных частиц. Процесс объединения частиц дисперсной фазы в более крупные частицы называется *коагуляцией* (или флуккуляцией — из-за того, что при этом появляются визуально заметные хлопьевидные образования, а по-латински *flocculi* значит «хлопья»).

Процесс коагуляции можно инициировать нагреванием или добавлением к коллоидной системе сильного электролита. Нагревание приводит к десорбции некоторой части потенциалопреде-

ляющих ионов. Добавление сильного электролита (рис. 12.5) приводит к нейтрализации заряда этих ионов (экранированию этого заряда противоионами). Понятно, что коагулирующим действием будут обладать ионы, противоположные по знаку потенциалоопределяющим ионам данной коллоидной частицы (для частицы, изображенной на рис. 12.4, это будут анионы). Коагулирующее действие ионов зависит от их заряда и концентрации. С увеличением заряда коагулирующая способность резко возрастает. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается процесс коагуляции, называется *порогом коагуляции*.

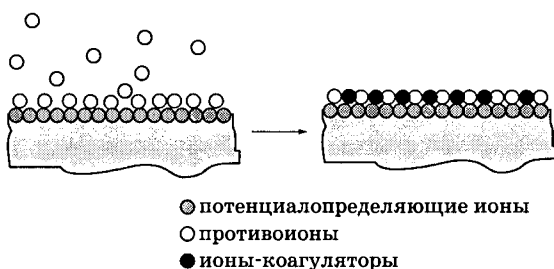


Рис. 12.5. Коагуляция при действии сильного электролита

Процесс, обратный коагуляции, называется *пептизацией*. В результате протекания последней скоагулированный осадок возвращается в исходное коллоидно-дисперсное состояние. Пептизация может происходить при промывании осадка водой. По этой причине осадок вещества, склонного к образованию коллоидных растворов, следует отмывать от адсорбированных на нем примесей не чистой водой, а раствором сильного электролита.

12.5. Причины загрязнения осадка и способы их устранения

Осадок, образующийся в процессе гравиметрического определения, практически никогда не бывает абсолютно чистым, а содержит то или иное количество посторонних примесей. Примеси могут попадать в осадок по различным причинам. Вид примесей,

загрязняющих осадок, а также их количество зависят от условий выполнения анализа и характера образующегося осадка.

Посторонние вещества могут попадать в осадок в результате совместного осаждения, соосаждения или последующего осаждения. *Совместное осаждение* происходит в тех случаях, когда в растворе присутствуют несколько ионов, образующих с добавляемым осадителем малорастворимые вещества, для каждого из которых произведение растворимости оказывается превышенным. *Последующее осаждение* имеет ту же причину, однако его отличие от совместного осаждения заключается в том, что осадок постороннего малорастворимого вещества в данном случае образуется более медленно и выпадает уже после того, как выпал осадок целевого компонента. Для устранения мешающего влияния посторонних веществ, обусловленного протеканием совместного или последующего осаждения, необходимо выполнять предварительное разделение компонентов, входящих в состав анализируемой матрицы.

Наиболее часто загрязнение осадка происходит в результате протекания процессов соосаждения. Следует особо подчеркнуть, что соосаждение и совместное осаждение, несмотря на схожесть названий, не одно и то же. *Соосаждением* называют явление образования осадка веществом, произведение растворимости которого не превышено в результате выпадения осадка другого вещества.



Различие между совместным осаждением и соосаждением можно показать на следующем невеселом примере. Представим себе, что два человека, совершенно не умеющие плавать, заплыли на лодке на середину глубокого озера. Лодка переворачивается. Люди, не умеющие плавать, идут ко дну. Такое явление можно было бы назвать «совместным осаждением». А вот если бы один из них умел хорошо плавать, но оба они пошли ко дну из-за того, что не умеющий плавать уцепился за умеющего, то данное явление представляло бы собой «соосаждение».

Существуют несколько видов соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфное соосаждение и инклюзия.

Адсорбция представляет собой осаждение примеси на поверхности образующегося осадка. Адсорбция примесей на осадке приводит к увеличению его массы по сравнению с ожидаемой и, следовательно, к получению завышенных результатов анализа. Адсорбироваться могут потенциалопределяющие ионы, противоионы (ионообменная сорбция), а также незаряженные частицы: молекулы и ионные пары. Процесс адсорбции ионов на осадках подчиняется *правилу Фаянса — Панета — Хана*¹. Согласно этому правилу, на осадке адсорбируются ионы, образующие с противоположными по заряду ионами осадка малорастворимое соединение. Чем меньше растворимость такого соединения, тем сильнее будут адсорбироваться эти ионы. Так, например, на осадке AgCl будут адсорбироваться ионы Ag^+ и Cl^- , на осадке BaSO_4 — ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} и т.д. Адсорбирующиеся ионы могут отличаться от собственных ионов осадка. Например, на осадке AgCl могут адсорбироваться ионы Br^- или I^- , образующие малорастворимые соединения с Ag^+ . Такая адсорбция называется специфической.

Степень адсорбции иона на осадке зависит от его концентрации в растворе и заряда. Адсорбция является экзотермическим процессом, следовательно, при повышении температуры она уменьшается.

Количество адсорбированных примесей прямо пропорционально площади поверхности осадка, поэтому такой вид загрязнения особенно часто наблюдается для аморфных осадков, обладающих большой удельной поверхностью. Все действия, способствующие увеличению размера частиц осадка, приводят к уменьшению количества адсорбированных примесей. Для уменьшения количества адсорбированных ионов используют, в частности, нагревание раствора. Адсорбированные примеси можно удалить путем

¹ Закономерность сорбции ионов на кристаллических осадках была впервые установлена в 1913–1915 гг. Казимиром Фаянсом (см. с. 439). Примерно в это же время австрийский (с конца 1930-х гг. — британский) химик Фридрих Адольф Панет (*Paneth*) (1887–1958) сформулировал эту закономерность для предварительно приготовленных осадков. Позднее, в 1920-х гг. немецкий химик Отто Хан (*Hahn*) (1879–1968), лауреат Нобелевской премии по химии 1944 г., показал, что на адсорбцию влияет не только возможность образования малорастворимого соединения, но и знак заряда поверхности осадка.

замещения их другими ионами, от которых затем можно будет легко избавиться при прокаливании осадка: для этого осадок промывают, например, разбавленным раствором летучего электролита (NH_4NO_3 и др.).

Окклюзией называется явление попадания первоначально адсорбированной на поверхности примеси внутрь осадка. Окклюзия может приводить как к увеличению массы осадка, так и к ее уменьшению. Первое будет происходить при окклюзии ионов, имеющих большую молярную массу, чем ионы осадка, а второе — при окклюзии ионов с меньшей молярной массой. Ионы адсорбируются на поверхности растущего осадка и в процессе роста последнего оказываются внутри его. Окклюзия подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция. Вид окклюдированных ионов зависит от порядка добавления реагентов в процессе гравиметрического определения. Например, если к раствору, в котором находится BaCl_2 , постепенно добавляют раствор, содержащий сульфат-ионы, выступающие в роли осадителя, то окклюдироваться будут хлорид-ионы, адсорбирующиеся в данных условиях в качестве противоионов на положительно заряженной поверхности осадка. При обратном порядке добавления реагентов (в растворе находятся сульфат-ионы, а осадителем является BaCl_2) количество окклюдированных хлорид-ионов будет значительно меньше.

Для уменьшения окклюзии осаждение необходимо проводить медленно. При этом примесь будет успевать замещаться «правильными ионами» (т.е. ионами, входящими в состав осадка). Окклюдированные примеси в той или иной степени удаляются в процессе «старения» осадка и при его переосаждении.

Изоморфное соосаждение (образование смешанных кристаллов или твердых растворов) наблюдается в том случае, если в исходном растворе наряду с определяемым ионом присутствуют ионы, имеющие близкий размер и заряд и образующие с ионом-осадителем осадок, характеризующийся таким же строением кристаллической решетки, что и осаждаемая форма. Например, вместе с BaSO_4 могут изоморфно соосаждаться PbSO_4 (похожие катионы и одинаковые анионы) или KMnO_4 (похожие анионы).

Изоморфное соосаждение подчиняется *закону Хлопина*: если два вещества изоморфны и концентрация одного из них в данной системе мала, то распределение микрокомпонента между твердой

фазой и раствором при постоянных температуре и давлении характеризуется постоянной величиной (константой распределения) и не зависит от количественного соотношения фаз:

$$K = \frac{[A]_{(т)}}{[A]_{(ж)}}, \quad (12.3)$$

где K — константа распределения; $[A]_{(т)}$, $[A]_{(ж)}$ — равновесные концентрации микрокомпонента A в твердой и жидкой фазах.

При изоморфном соосаждении количество соосажденного вещества прямо пропорционально общему количеству микрокомпонента в системе.

Закон, описывающий процесс изоморфного соосаждения, был открыт в 1924 г. советским радиохимиком В.Г. Хлопиным.



Хлопин Виталий Григорьевич

(1890–1950)

Создатель школы советских радиохимиков. Академик АН СССР (1939) Окончил Геттингенский (1911) и Санкт-Петербургский (1912) университеты. В 1922 г. вместе с В.И. Вернадским основал Радиевый институт АН СССР, где проработал до 1950 г. (в 1939–1950 гг. был директором этого института). Создатель радиевой и гелиевой промышленности СССР, руководитель работ по созданию первой радиохимической технологии выделения плутония из облученного урана.

На процесс изоморфного соосаждения влияют размер частиц осадка и скорость установления равновесия между осадком и раствором. Если образуется очень мелкодисперсный осадок и равновесие между осадком и раствором устанавливается быстро, то примесь успевает равномерно распределиться по всему объему осадка (гомогенное распределение примеси). Если образуется крупнодисперсный осадок и равновесие устанавливается медленно, то примесь распределяется в осадке неравномерно (гетерогенное распределение примеси).

Изоморфное соосаждение представляет собой самый трудный с точки зрения устранения последствий вид соосаждения. Его влияние (особенно при гомогенном распределении примеси) прак-

тически невозможно устранить при длительном нахождении осадка в маточном растворе (для «старения») или переосаждения. Единственный реальный выход — предварительное удаление из анализируемого раствора мешающих ионов.

Инкалюзия — это наиболее редкий вид соосаждения. *Инкалюзией* называют процесс захвата растущим осадком некоторого количества маточного раствора. Такое явление возможно, если осадок растет неравномерно и в нем образуются трещины, полости и т.п. За счет инкалюзии в осадок попадают главным образом молекулы растворителя: их затем можно легко удалить, прокалив осадок.

Соосаждение широко используется для концентрирования микрокомпонентов.

12.6. Основные этапы гравиметрического определения методом осаждения

Типичная методика гравиметрического определения методом осаждения включает в себя следующие этапы:

- взятие навески анализируемого образца;
- растворение навески;
- осаждение;
- отделение осадка от раствора;
- промывание осадка;
- получение гравиметрической формы;
- измерение массы гравиметрической формы;
- расчет результата анализа.

Взятие навески. Оптимальная масса навески определяется величиной неопределенности измерения массы с помощью аналитических весов ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г) и характером образующегося осадка.

Аморфный осадок занимает больший объем, чем имеющий такую же массу кристаллический осадок, поэтому оптимальная масса для аморфных осадков меньше, чем для кристаллических. Обычно массу навески берут такой, чтобы масса аморфного осадка была равна приблизительно 0,1 г, а масса кристаллического — от 0,1 г (легкий осадок типа CaCO_3) до 0,5 г (очень тяжелый осадок типа PbSO_4).

Растворение навески. Навеску растворяют в воде. Раствор нагревают и добавляют к нему необходимые вспомогательные реагенты.

Осаждение. Осадитель всегда добавляют в некотором избытке: больше на 30–50 %, если осадитель нелетучий, и 2–3-кратный избыток его, если он летучий. При получении кристаллических осадков осадитель добавляют медленно, по каплям. Раствор непрерывно перемешивают. Для получения скоагулированного аморфного осадка осаждение проводят быстро, используя концентрированный раствор осадителя.

Выпавшие кристаллические осадки оставляют в растворе на 2–24 ч для «созревания» («старения»). Аморфные осадки оставляют лишь на короткое время в горячем растворе для уплотнения.

Отделение осадка от раствора. Обычно осадок отделяют от раствора фильтрованием через бумажный беззольный фильтр. Для большинства осадков используют фильтры со средним размером пор («белая лента»). Для мелкокристаллических осадков используют плотные фильтры («синяя лента»). Чтобы фильтрование происходило с приемлемой скоростью, вначале через фильтр пропускают прозрачную надосадочную жидкость и только затем количественно переносят осадок на фильтр с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником (рис. 12.6).

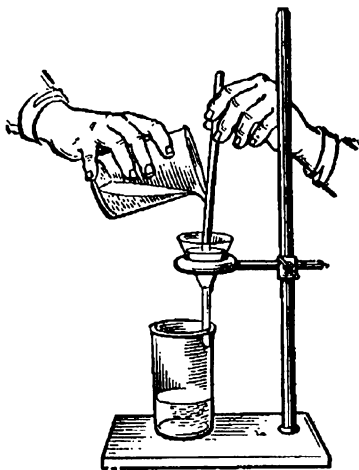


Рис. 12.6. Фильтрование осадка

Промывание осадка. Состав жидкости, которую используют для промывания, зависит от свойств осадка. Малорастворимые кристаллические осадки промывают горячей дистиллированной водой. Для уменьшения растворимости осадка к промывной жидкости может быть добавлен осадитель. Если осадок склонен к пептизации, то к промывной жидкости добавляют летучий сильный электролит (NH_4NO_3 , NH_4Cl). Осадок обычно промывают несколько раз малыми порциями (10–20 мл) промывной жидкости. Иногда в качестве промывной жидкости применяют насыщенный раствор соединения, находящегося в осадке. Например, осадок PbSO_4 промывают насыщенным раствором этого вещества.

В отличие от крупнокристаллических осадков, которые промывают непосредственно на фильтре, аморфный осадок перед нанесением на фильтр промывают декантацией. Вначале сливают через фильтр надосадочную жидкость, после чего к осадку добавляют промывную жидкость, взмучивают осадок, ожидают некоторое время и прозрачную жидкость сливают на фильтр. Затем приступают к перенесению на фильтр осадка (см. выше). Остатки осадка смывают со дна и стенок стакана струей промывной жидкости из промывалки.

Получение гравиметрической формы. Гравиметрическую форму получают из осаждаемой путем высушивания либо высушивания и прокаливания. Процесс ведут до достижения *постоянной массы*, т.е. до тех пор, пока разность между результатом двух взвешиваний не будет меньше $2 \cdot 10^{-4}$ г. Осадки органических соединений или осадки, полученные в результате реакций с органическими осадителями, обычно высушивают в сушильном шкафу при определенной температуре. Осадки неорганических веществ, как правило, прокаливают. При высушивании до постоянной массы вещество помещают в бюкс. При проведении прокаливания осадок вместе с фильтром помещают в тигель. Прокаливание проводится в муфельной печи, фильтр при этом полностью сгорает.

Используемая посуда (тигли, бюксы, выпарительные чашки) должна быть предварительно доведена до постоянной массы.

Измерение массы гравиметрической формы. Измерение массы гравиметрической формы проводят после того, как температура

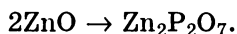
осадка сравнивается с температурой окружающей среды. До достижения этого момента тигель (бюкс) с осадком должен находиться в эксикаторе.

Расчет результата анализа. Проще всего проиллюстрировать расчет результата гравиметрического анализа на конкретном примере.

Пример 12.1. Навеску мази массой 2,3426 г, содержащей оксид цинка, обработали кислотой. Ионы Zn^{2+} , перешедшие в раствор, осадили в виде $ZnNH_4PO_4$. При прокаливании полученного осадка был получен $Zn_2P_2O_7$ ($M = 304,72$ г/моль) массой 0,4450 г. Рассчитайте массовую долю ZnO ($M = 81,39$ г/моль) в мази.

Решение

В основу данного гравиметрического определения положен следующий процесс:



Массовую долю (%) определяемого вещества в анализируемом образце можно рассчитать по формуле

$$\omega = \frac{v_{\text{опр}} \cdot M_{\text{опр}} \cdot a}{v_{\text{грм}} \cdot M_{\text{грм}} \cdot g} \cdot 100,$$

где $v_{\text{опр}}$ — стехиометрический коэффициент для определяемого вещества; $M_{\text{опр}}$ — молярная масса определяемого вещества; $v_{\text{грм}}$ — стехиометрический коэффициент для гравиметрической формы; $M_{\text{грм}}$ — молярная масса гравиметрической формы; a — масса гравиметрической формы; g — масса навески. Таким образом,

$$\omega(ZnO) = \frac{2 \cdot 81,39 \cdot 0,4450}{1 \cdot 304,72 \cdot 2,3426} \cdot 100 = 10,15\%.$$

Отношение произведений стехиометрических коэффициентов и молярных масс определяемого вещества и гравиметрической формы называется фактором пересчета (гравиметрическим фактором или множителем):

$$F = \frac{v_{\text{опр}} \cdot M_{\text{опр}}}{v_{\text{грм}} \cdot M_{\text{грм}}}.$$

Для рассмотренного выше примера 12.1 величина F составит:

$$F = \frac{2 \cdot 81,39}{1 \cdot 304,72} = 0,5342.$$

Фактор пересчета имеет примерно тот же смысл и то же предназначение, что и титр соответствия в титриметрии. Таким образом, массовая доля ZnO при использовании в качестве гравиметрической формы $Zn_2P_2O_7$ может быть рассчитана по формуле

$$\omega = \frac{0,5342 \cdot a}{g} \cdot 100 \%,$$

Чем меньше величина F , тем выше чувствительность гравиметрического определения (см. 2.8.4).

12.7. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе

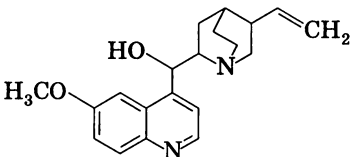
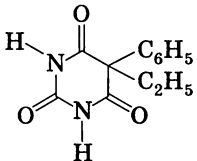
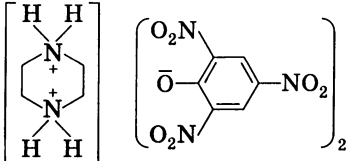
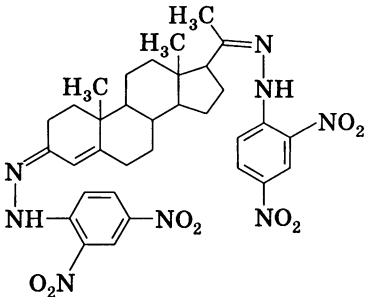
Гравиметрические методики положены в основу определения влажности и зольности лекарственных веществ и лекарственного растительного сырья. В фитохимическом анализе гравиметрически (методом выделения) определяют содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье.

Гравиметрическое определение Na_2SO_4 (данное вещество используется в качестве слабительного средства) основано на реакции получения $BaSO_4$.

Известны методики гравиметрического определения органических лекарственных веществ с использованием различных химических реакций (кислотно-основного взаимодействия, образования малорастворимых солей, реакций синтеза). Примеры гравиметрического определения органических лекарственных веществ приведены в табл. 12.2.

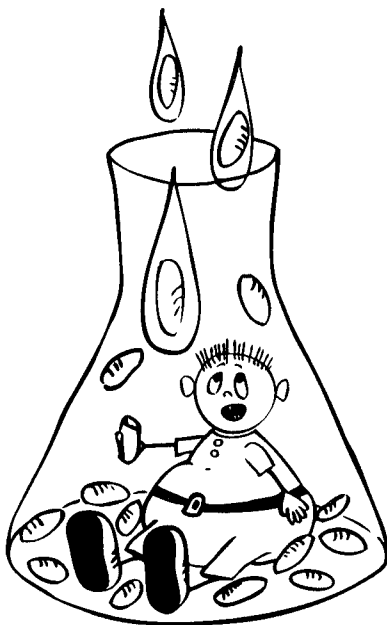
Таблица 12.2

**Примеры гравиметрического определения
органических лекарственных веществ**

Определяемое вещество	Реагент	Гравиметрическая форма
Соли хинина (сульфат, гидрохлорид, дигидрохлорид)	NaOH	Основание хинина 
Натриевая соль фенобарбитала	HCl	Кислотная форма фенобарбитала 
Пиперазина адипинат	Пикриновая кислота	Дипикрат пиперазина 
Прогестерон	2,4-Динитрофе- нилгидразин	2,4-Динитрофенилгидразон прогестерона 

Глава 13

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ



Серебро, огни и блески, —
Целый мир из серебра!

В. Брюсов

13.1. Общая характеристика методов осадительного титрования

Осадительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка.

Осадительное титрование имеет в настоящее время меньшее значение, чем, например, кислотно-основное или окислительно-восстановительное. Несмотря на то что реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений, известно много, лишь незначительная часть из них может быть применена в титриметрических методах анализа. Для того чтобы реакция могла быть использована в осадительном титровании, она должна протекать количественно (величина K_S образующегося осадка для бинарных электролитов не должна превышать 10^{-8} – 10^{-10}) и быстро при обычных условиях, не сопровождаясь при этом образованием пересыщенных растворов. Образующийся осадок должен иметь постоянный состав и не загрязняться в процессе осаждения, поскольку очистить его, как это делается в гравиметрии, нельзя. Наконец, должна существовать возможность тем или иным образом (визуально или инструментально) обнаружить конечную точку титрования.

Среди всех методов осадительного титрования практическое значение имеют аргентометрическое титрование, основанное на образовании малорастворимых солей серебра, и меркурометрическое титрование, в основе которого лежат реакции образования малорастворимых соединений ртути (I). К сожалению, и данные методы, несмотря на широкий круг определяемых ими лекарственных веществ, в фармацевтическом анализе применяются редко. Это связано главным образом с недостатками титрантов. Так, нитрат серебра — достаточно дорогой реагент, а нитрат ртути (I) — токсичный. Кроме того, стандартный раствор $Hg_2(NO_3)_2$ содержит еще и металлическую ртуть.

13.2. Аргентометрическое титрование

Аргентометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений серебра. Основным титрантом в аргентометрии

является AgNO_3 . Аргентометрия используется для определения галогенидов, тиоцианатов, цианидов, фосфатов и других ионов.

13.2.1. Кривые титрования

Рассмотрим кривую титрования 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3 . Она представляет собой зависимость величины $\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$ от степени оттитрованности. Произведение растворимости AgCl равно $1,8 \cdot 10^{-10}$, а его отрицательный логарифм ($\text{p}K_S$) составляет 9,74. Расчеты, необходимые для построения кривой титрования, приведены в табл. 13.1. При проведении расчетов мы не будем учитывать ионную силу раствора и образование хлоридных комплексов серебра.

Таблица 13.1

Расчеты для построения кривой титрования
0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3

f	Расчетная формула	pCl	pAg
0	$\text{pCl} = -\lg C_0$	1,00	—
0,100	$\text{pCl} = \lg \frac{1+f}{1-f} - \lg C_0$	1,09	8,65
0,500	Аналогично	1,48	8,26
0,900	Аналогично	2,28	7,46
0,990	Аналогично	3,30	6,44
0,999	Аналогично	4,30	5,40
1,000	$\text{pCl} = \frac{1}{2} \text{p}K_S$	4,87	4,87
1,001	$\text{pCl} = \text{p}K_S + \lg C_{0,T} + \lg \frac{f-1}{f+1}$	5,40	4,30
1,01	Аналогично	6,44	3,30
1,10	Аналогично	7,42	2,32
1,50	Аналогично	8,04	1,70

До точки эквивалентности pCl можно рассчитывать по формуле

$$\text{pCl} = -\lg \left(C_0 \cdot \frac{1-f}{1+f} \right) = \lg \frac{1+f}{1-f} - \lg C_0. \quad (13.1)$$

Результаты расчетов по формуле (13.1) будут приближительными, так как она не учитывает хлорид-ионы, образующиеся при растворении осадка AgCl . Для 0,10 М NaCl и величинах f , не слишком близких к 1, концентрация этих ионов значительно меньше концентрации непрореагировавших хлорид-ионов.

Для расчета отрицательного логарифма концентрации аниона вблизи точки эквивалентности в «экстремальных» случаях (осадок с не слишком низким произведением растворимости и при малой исходной концентрации титруемого иона) формулу (13.1) использовать нельзя. Предположим, что нам необходимо рассчитать $p\text{Cl}$ для $f = 0,999$ при титровании $1,0 \cdot 10^{-3}$ М NaCl $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствором AgNO_3 . Расчет по формуле (13.1) даст результат $p\text{Cl} = 5,30$. Это нереальная величина, так как в точке эквивалентности $p\text{Cl} = 4,87$. Формула (13.1) в данных условиях использована быть не может, поскольку концентрация хлорид-ионов, образующихся при растворении AgCl , оказывается соизмеримой с концентрацией непрореагировавших хлорид-ионов и ее уже нельзя не принимать во внимание. Таким образом:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{непрореаг}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}},$$

$$[\text{Cl}^-] = C_0 \frac{1-f}{1+f} + \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]},$$

$$[\text{Cl}^-] = 5,0 \cdot 10^{-6} + \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]},$$

$$[\text{Cl}^-]^2 - 5,0 \cdot 10^{-6}[\text{Cl}^-] - 1,8 \cdot 10^{-10} = 0,$$

откуда $[\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $p\text{Cl} = 4,79$.

При титровании 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3 для $f = 0,999$ расчет по формуле (13.1) дает величину $p\text{Cl}$, равную 4,30, а уточненный расчет — 4,27.

В точке эквивалентности концентрации ионов Ag^+ и Cl^- равны, поэтому

$$p\text{Cl} = \frac{1}{2} pK_S. \quad (13.2)$$

После точки эквивалентности формулу для расчета $p\text{Cl}$ можно получить, исходя из того, что

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_S}{[\text{Ag}^+]}. \quad (13.3)$$

Если пренебречь ионами серебра, образующимися при растворении осадка, то

$$[\text{Ag}^+] \approx C(\text{Ag}^+) = C_{0,\text{T}} \cdot \frac{f-1}{1+f}. \quad (13.4)$$

Поскольку величина $p\text{Ag}$ равна разности между pK_S и $p\text{Cl}$,

$$p\text{Cl} = pK_S - p\text{Ag} = pK_S + \lg C_{0,\text{T}} + \lg \frac{f-1}{f+1}. \quad (13.5)$$

Кривая титрования 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3 приведена на рис. 13.1.

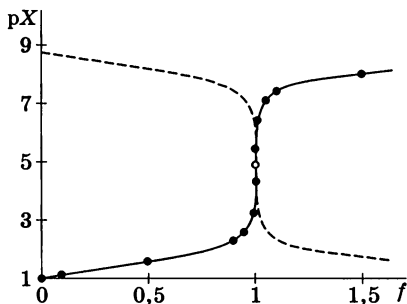


Рис. 13.1. Кривая титрования 0,10 М NaCl раствором 0,10 М AgNO_3 ; пунктиром показано изменение $p\text{Ag}$ в процессе титрования

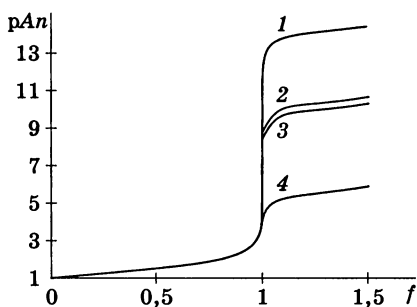


Рис. 13.2. Кривые титрования 0,1 М растворов различных анионов раствором 0,1 М AgNO_3 : 1 — иодид; 2 — бромид; 3 — тиоцианат; 4 — иодат

Величина скачка титрования в аргентометрии зависит от исходной концентрации титруемого аниона и титранта, а также растворимости образующегося осадка. Факторы, способствующие увеличению растворимости, приводят к уменьшению величины скачка титрования. На рис. 13.2 показаны кривые титрования 0,1 М растворов различных анионов 0,1 М AgNO_3 . Наибольшая величина скачка характерна для иодида ($pK_S = 16,08$), наименьшая — для иодата ($pK_S = 7,52$).

13.2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования

Для обнаружения конечной точки титрования в аргентометрии могут быть использованы визуальные или инструментальные методы. Визуальные способы обнаружения конечной точки аргентометрического титрования традиционно называют по имени первые предложивших их ученых.

Первый способ обнаружения конечной точки аргентометрического титрования, как и данный метод анализа вообще, был предложен в 1832 г. Ж.Л. Гей-Люссаком. О наступлении конца титрования можно судить по прекращению выпадения осадка при добавлении очередной порции титранта. В конечной точке титрования поверхность частиц осадка становится незаряженной, что приводит к их коагуляции. В случае титрования бромидов конечную точку титрования можно обнаружить по образованию крупных хлопьев AgBr и просветлению раствора. Для лучшей коагуляции осадка после добавления очередной порции титранта раствор необходимо тщательно перемешивать или встряхивать. При определении хлоридов момент коагуляции осадка не столь очевиден, поэтому раствор может быть перетитрован, поэтому при титровании этих ионов поступают следующим образом: вблизи конца титрования после добавления очередной порции титранта отбирают 2 капли титруемого раствора и действуют на одну из них раствором AgNO_3 , а на вторую — раствором NaCl . Признаком достижения конечной точки титрования является одинаковое помутнение обеих капель (метод равного помутнения).



Гей-Люссак (Gay-Lussac) Жозеф Луи
(1778–1850)

Французский химик и физик. Родился в Сен-Леонаре. В 1800 г. окончил Политехническую школу в Париже. Работал там же. С 1809 г. — профессор химии в Политехнической школе и физики в Сорбонне. С 1832 г. профессор химии в Ботаническом саду в Париже. Внес большой вклад в развитие различных химических наук. Один из ученых, благодаря которым титриметрические определения стали быстрыми, удобными и точными.

Метод Мора. В 1856 г. К.Ф. Мор предложил использовать хромат калия в качестве индикатора при аргентометрическом определении галогенидов.

Хромат серебра имеет кирпично-красный цвет. В конечной точке титрования выпадает осадок Ag_2CrO_4 , при этом цвет суспензии малорастворимого соединения серебра, образующегося в процессе титрования, становится кирпично-красным.



Мор (Mohr) Карл Фридрих

(1806–1879)

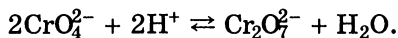
Немецкий ученый, фармацевт по образованию. Родился в Кобленце. Учился в Боннском, Гейдельбергском и Берлинском университетах. Имел очень широкие научные интересы. Занимался аналитической, неорганической и органической химией, термодинамикой, фармакологией, производством минеральных удобрений, геологией, пчеловодством и др.

Хромат калия в аргентометрии представляет собой *осадительный индикатор*. Такими индикаторами называются вещества, выделяющиеся из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи нее. Величина произведения растворимости у Ag_2CrO_4 ($K_S = 1,1 \cdot 10^{-12}$) меньше, чем у AgCl . Но, поскольку при растворении первого малорастворимого электролита образуются три иона, а второго — только два, растворимость Ag_2CrO_4 в воде ($6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) больше, чем AgCl ($1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Рассчитаем, при какой концентрации хромат-иона образование осадка Ag_2CrO_4 будет происходить в точке эквивалентности титрования хлорид-иона нитратом серебра. При титровании 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3 в точке эквивалентности $p\text{Ag} = 4,87$ (см. табл. 13.1). Следовательно, $p\text{CrO}_4 = pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) - 2p\text{Ag} = 2,2$, откуда $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Нижней ($p\text{Ag} = 5,4$) и верхней ($p\text{Ag} = 4,3$) границам скачка титрования соответствуют концентрации хромат-иона, равные $1 \cdot 10^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Практически обнаружение конечной точки титрования проводят при концентрациях хромат-иона 0,005–0,01 моль/л. Большая концентрация индикатора нежелательна, так как его собственная желтая окраска

мешает обнаружению конечной точки титрования. Для того чтобы учесть количество титранта, необходимое для образования минимального визуально обнаруживаемого количества Ag_2CrO_4 , рекомендуется провести контрольный опыт. В качестве модельного титруемого объекта при выполнении контрольного опыта берут суспензию CaCO_3 .

Метод Мора используется для определения хлорид- или бромид-ионов в нейтральных или слабощелочных растворах. Допустимый интервал pH для данного метода составляет 6,5–10,5. В более щелочной среде происходит образование осадка Ag_2O . Величина произведения растворимости AgOH ($K_S = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$) равна $1,6 \cdot 10^{-8}$, $pK_S = 7,8$. Образование такого осадка при pH 10,5 будет происходить, если $p\text{Ag} < 2,7$.

При $p\text{H} < 6,5$ резко возрастает степень превращения хромат-иона в дихромат:



Поскольку концентрация хромат-ионов в растворе уменьшается, для образования осадка Ag_2CrO_4 будет требоваться все бóльшая концентрация катионов серебра. Таким образом, при $p\text{H} < 6,5$ будет иметь место значительная положительная систематическая индикаторная погрешность.

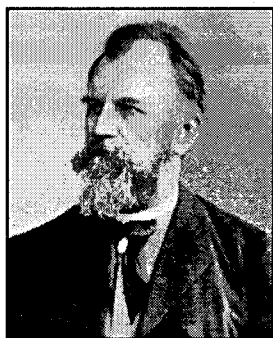
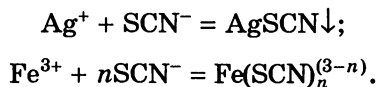
Метод Мора не используется для определения иодид- и тиоцианат-ионов: осадки AgI и AgSCN адсорбируют большое количество хромат-ионов, поэтому невозможно четкое обнаружение конечной точки титрования.

При определении анионов методом Мора в растворе не должны присутствовать катионы, например Ba^{2+} , образующие мало-растворимые окрашенные хроматы.

Метод Фольгарда. В данном методе в качестве индикатора применяют железо-аммонийные квасцы.

При определении анионов методом Фольгарда используется обратное титрование. Вначале к анализируемому раствору добавляют точный объем взятого в заведомом избытке стандартного раствора AgNO_3 . Непрореагировавший AgNO_3 титруют стандартным раствором NH_4SCN (или KSCN). Конечную точку этого титрования обнаруживают с помощью железо-аммонийных квасцов — $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. После того как все ионы Ag^+ вступят в реак-

цию с SCN^- , начинается образование тиоцианатных комплексов железа и раствор окрашивается в темно-красный цвет:



Фольгард (Volhard) Якоб

(1834–1910)

Немецкий химик-органик, ученик Ю. Либиха. Справедливости ради необходимо отметить, что, согласно Ф. Сабадвари и А. Робинсону, методика определения серебра и хлоридов с использованием Fe^{3+} в качестве индикатора, которую мы теперь называем «методом Фольгарда», была впервые предложена вовсе не Фольгардом, а О. Шарпантье (1870). К сожалению, она была опубликована в малоизвестном научном журнале. Фольгард определял таким образом не серебро, а ртуть.

Визуально появление красной окраски можно обнаружить, если концентрация FeSCN^{2+} ($\beta = 1,0 \cdot 10^3$) станет больше, чем $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При титровании 0,1 М AgNO_3 0,1 М раствором NH_4SCN нижней границе скачка титрования будет соответствовать $p\text{SCN} = 7,7$, а верхней — 4,3 (pK_S осадка AgSCN равен 11,97). Концентрации тиоцианат-ионов в нижней и верхней границах скачка титрования будут равны соответственно $2 \cdot 10^{-8}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитаем, при каких концентрациях ионов Fe^{3+} появление окраски тиоцианатного комплекса будет происходить в пределах скачка титрования:

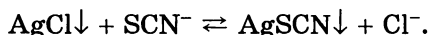
$$[\text{Fe}^{3+}]_{\min} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\min}}{\beta[\text{SCN}^-]_{\max}} = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\max} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\min}}{\beta \cdot [\text{SCN}^-]_{\min}} = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}.$$

Практически обнаружение конечной точки титрования проводят при концентрации Fe^{3+} 0,01–0,015 моль/л (1–2 мл насыщенного раствора железно-аммонийных квасцов на 100 мл титруемого раствора).

Титрование по Фольгарду проводят в сильноокислой среде: она необходима для того, чтобы воспрепятствовать образованию окрашенных в желтый цвет гидроксокомплексов Fe(III) из бледно-фиолетового аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, представляющего собой достаточно сильную кислоту. Для создания кислой среды используют HNO_3 (или H_2SO_4). Концентрация HNO_3 в титруемом растворе должна составлять не менее 0,3 моль/л.

Определение некоторых анионов методом Фольгарда имеет особенности. Растворимость AgCl на порядок больше, чем AgSCN , поэтому осадок хлорида серебра, образовавшийся на первом этапе титриметрического определения, может реагировать со вторым титрантом:



Вследствие этого для титрования расходуется большее, чем необходимо, количество NH_4SCN , а окончательный результат содержит отрицательную погрешность, величина которой может достигать 5 %. Чтобы этого не происходило, осадок AgCl отделяют от раствора фильтрованием либо уменьшают площадь его поверхности: при нагревании или сильном встряхивании осадок подвергается коагуляции. Осадок AgCl можно изолировать слоем более тяжелого, чем вода, гидрофобного органического растворителя, например нитробензола.

Иодид-ионы могут окисляться ионами Fe^{3+} . Поэтому при определении иодидов методом Фольгарда к анализируемому раствору вначале добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 и лишь затем — железо-аммонийные квасцы. Образовавшийся AgI не окисляется ионами Fe^{3+} .

Вторую часть аргентометрического титрования по методу Фольгарда иногда выделяют в самостоятельный титриметрический метод анализа — *тиоцианатометрию*. Данный метод используется для определения ионов Ag^+ .

Известен вариант определения галогенидов посредством прямого титрования раствором AgNO_3 . Раствор, содержащий галогенид-ионы, титруют стандартным раствором AgNO_3 в кислой среде (HNO_3). В качестве индикатора используют тиоцианатные комплексы Fe(III). О достижении конечной точки титрования свидетельствует исчезновение красной окраски индикатора.

Для определения объема титранта, взаимодействующего с индикатором, проводят контрольный опыт (см. § 13.3).

Метод Фаянса. В 1923 г. К. Фаянс предложил использовать для обнаружения конечной точки аргентометрического титрования адсорбционные индикаторы.



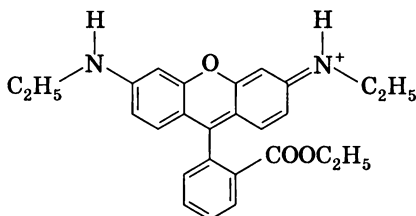
Фаянс (Fajans) Казимир

(1887–1975)

Немецкий и американский физикохимик и радиохимик польского происхождения. Родился в Варшаве. В 1907 г. окончил Лейпцигский университет. Совершенствовал образование в Гейдельбергском, Цюрихском и Манчестерском университетах. Работал в Высшей технической школе в Карлсруэ (1911–1917). С 1917 г. — профессор Мюнхенского университета. В 1935 г. был вынужден покинуть Германию. В 1936–1957 гг. — профессор Мичиганского университета.

Мировое признание получили работы К. Фаянса по гидратации ионов в растворах. Изучал сорбцию ионов и красителей на солеобразующих соединениях. Сформулировал закон радиоактивного смещения, а также правило соосаждения элементов из растворов.

Адсорбционными индикаторами называются вещества, адсорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи нее. В качестве адсорбционных индикаторов в аргентометрическом титровании чаще всего используют флуоресцеин и его галогенопроизводные (дихлорфлуоресцеин, эозин, флоксин, эритрозин), а также сульфопфталеины (бромфеноловый синий), родамины (родамин 6G) и другие вещества. Большинство таких индикаторов имеют окрашенные анионы. Родамины являются катионными красителями:



катион родамина 6G

Принцип действия адсорбционных индикаторов таков (рис. 13.3). При титровании нитратом серебра анионов, образующих мало-растворимые серебряные соли, до достижения точки эквивалентности в растворе находится избыток титруемых анионов. Они адсорбируются на поверхности образующегося осадка в качестве потенциалопределяющих ионов (см. § 12.5, правило Фаянса — Панета — Хана) и придают ей отрицательный заряд. После достижения точки эквивалентности в растворе появляется избыток ионов Ag^+ и поверхность осадка заряжается положительно. Анионы индикатора взаимодействуют с первично адсорбированными ионами Ag^+ и адсорбируются на поверхности осадка. В результате такой адсорбции изменяется электронная структура индикатора и его окраска. Например, флуоресцеин, находящийся в растворе, имеет желтую окраску, а адсорбированный на осадке — розовую; окраска эозина в результате адсорбции из оранжевой превращается в красно-фиолетовую.

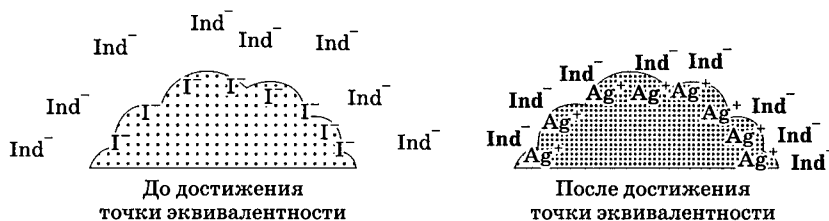


Рис. 13.3. Принцип действия адсорбционного индикатора (на примере титрования иодидов нитратом серебра)

Катионные адсорбционные индикаторы адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности осадка. Такие индикаторы могут быть использованы для обнаружения конечной точки титрования катионов Ag^+ раствором, содержащим соответствующие анионы.

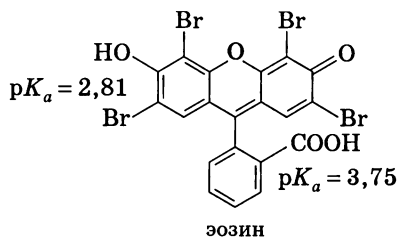
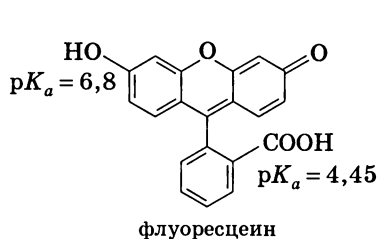
Действие индикаторов в методе Фаянса связано с их адсорбцией в качестве противоионов на заряженной поверхности осадка. Сами индикаторы не должны выступать в качестве потенциалопределяющих ионов, так как при этом они будут адсорбироваться на осадке до достижения точки эквивалентности. Способность

различных анионов замещать друг друга на поверхности осадка галогенида серебра уменьшается в следующем порядке: $I^- > SCN^- > Br^- >$ анион эозина $> Cl^- > CH_3COO^- >$ анион флуоресцеина $> NO_3^-$. Анион флуоресцеина адсорбируется на осадке слабее всех галогенид-ионов, а потому может быть использован в качестве индикатора при титровании хлоридов, бромидов и иодидов. Эозин адсорбируется лучше хлорид-ионов. Данный индикатор нельзя применять для обнаружения конечной точки титрования хлоридов, так как он будет адсорбироваться на осадке $AgCl$ до достижения точки эквивалентности.

Следует отметить, что в случае использования водно-органических сред порядок адсорбции анионов на поверхности осадка галогенида серебра может изменяться. Так, согласно Фармакопее США, количественное определение хлоридов натрия и калия проводится методом аргентометрического титрования с эозином в качестве индикатора. Навеску анализируемого вещества (около 200 мг) растворяют в 10 мл воды, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 75 мл метанола, индикатор и титруют 0,1 М раствором $AgNO_3$ до появления розового окрашивания осадка.

Для того чтобы индикатор мог адсорбироваться на заряженной поверхности осадка, он должен находиться в растворе в ионизированном виде. Ионизация, а следовательно, и способность индикатора к адсорбции зависят от рН. Рассмотрим, как влияет рН на индикаторные свойства флуоресцеина и его тетрабромпроизводного — эозина. Указанные соединения являются двухосновными кислотами, причем у флуоресцеина более сильными кислотными свойствами обладает карбоксильная группа, а у эозина — вследствие электроноакцепторного действия атомов брома — фенольный гидроксил. На осадке адсорбируются анионные формы флуоресцеина и эозина, содержащие ионизированный фенольный гидроксил. У флуоресцеина — это дианион, у эозина — моно- и дианионы. Исходя из значений pK_a , можно утверждать, что достаточное количество дианиона флуоресцеина будет находиться в растворе лишь при $pH > 6-7$, поэтому титрование с данным индикатором проводят при $pH 7-10$ (верхняя граница, как уже отмечалось ранее, обусловлена образованием осадка оксида серебра).

Титрование с эозином можно проводить при pH 2,5–3 (для создания такой среды используют уксусную кислоту):



Четкость обнаружения конечной точки с помощью адсорбционных индикаторов оказывается тем выше, чем больше индикатора адсорбируется на осадке. Количество адсорбированного индикатора, в свою очередь, зависит от площади поверхности осадка. Поэтому титрование с адсорбционными индикаторами — в отличие от гравиметрических определений — требует получения осадка, состоящего из как можно более мелких частиц. Присутствие сильных электролитов, вызывающих коагуляцию коллоидных систем, затрудняет в данном случае обнаружение конечной точки титрования. При больших концентрациях посторонних солей (NaNO_3 , NaClO_4 и др.) анионы могут конкурировать с анионами индикатора при адсорбции на поверхности осадка, в результате чего изменение окраски может оказаться незаметным или вообще не будет наблюдаться.

Адсорбированный индикатор увеличивает светочувствительность осадка соли серебра, поэтому argentометрическое титрование с адсорбционными индикаторами следует проводить быстро, избегая при этом действия прямого солнечного света.

Стоит упомянуть о том, что адсорбционные индикаторы применяются не только при argentометрическом определении галогенидов. Например, разработан быстрый и достаточно точный способ титриметрического определения сульфат-ионов, в качестве титранта в котором используется хлорид бария. Осадок BaSO_4 обладает высокой адсорбирующей способностью. Титрование проводят в смеси воды и метанола (1:1). Индикатор (ализариновый красный S) в растворе при pH ~3,5 имеет желтую окраску. При небольшом избытке ионов Ba^{2+} осадок приобретает розовую окраску.

При аргентометрическом определении иодидов в качестве индикатора может быть использован иодкрахмальный комплекс. К титруемому раствору добавляют 1 каплю 0,1 М 1/6 KIO_3 , раствор крахмала и H_2SO_4 . При взаимодействии иодид- и иодат-ионов в кислой среде выделяется иод, который реагирует с крахмалом с образованием соединения, окрашенного в синий цвет. Это соединение образуется только в присутствии иодид-ионов: как только последние оказываются связанными в виде AgI , иодкрахмальный комплекс разрушается и окраска раствора становится желтой (из-за присутствия I_2).

13.2.3. Титранты и стандартные вещества

Основным титрантом, используемым в аргентометрии, является нитрат серебра. Стандартный раствор AgNO_3 , как правило, готовят как вторичный стандартный раствор. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации применяют NaCl . Для удаления гигроскопической влаги образец химически чистого хлорида натрия прокаливают при температуре 400–500 °С до достижения им постоянной массы. Для очистки хлорида натрия его осаждают из насыщенного раствора концентрированной хлороводородной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают хлороводородной кислотой, высушивают при 105–110 °С и вновь прокаливают до достижения постоянной массы.

Конечную точку при титровании NaCl стандартизируемым раствором AgNO_3 обнаруживают с помощью K_2CrO_4 .

Пример 13.1. Для титрования навески NaCl массой 0,1520 г было израсходовано 24,50 мл раствора AgNO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию AgNO_3 в данном растворе.

Решение

Концентрация нитрата серебра рассчитывается так:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{0,1520 \cdot 10^3}{58,44 \cdot 24,50} = 0,1062 \text{ моль/л.}$$

Ионы Ag^+ на свету быстро восстанавливаются примесями органических веществ (пыль и т.п.), находящимися в растворе, до металлического серебра, поэтому раствор AgNO_3 следует хра-

нить в сосудах темного стекла с притертыми пробками в защищенном от света месте.

В методе Фольгарда в качестве титранта используют тиоцианат аммония (или калия). Стандартные растворы этих веществ являются вторичными. Для их стандартизации применяют стандартный раствор AgNO_3 .

13.2.4. Применение аргентометрии в фармацевтическом анализе

Несмотря на то что в состав многих лекарственных веществ (например, солей алкалоидов и синтетических азотистых оснований) входят галогенид-ионы, аргентометрия по экономическим соображениям применяется в фармацевтическом анализе не слишком широко. В фармакопейном анализе количественное определение органических лекарственных веществ, содержащих галогенид-ионы, обычно проводят методом кислотно-основного титрования в среде уксусной кислоты (см. 8.6.3). В аптечном анализе такие вещества чаще определяют меркуриметрически (см. § 10.2). Аргентометрию применяют для количественного определения галогенидов натрия и калия, а также и некоторых органических галогенпроизводных (после их гидролиза в соответствующих условиях).

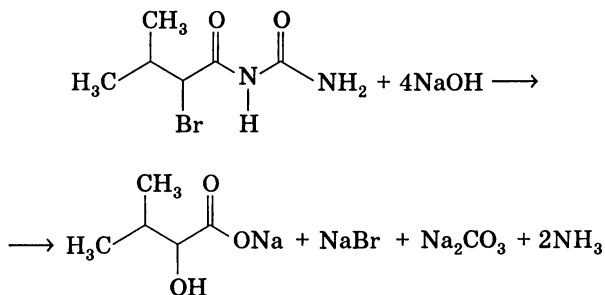
Выбор метода обнаружения конечной точки аргентометрического титрования определяется природой анализируемого вещества, pH раствора и возможным присутствием в нем других соединений. Среди различных вариантов аргентометрических определений чаще всего применяют метод Фольгарда. Метод Мора используется главным образом для определения хлоридов и бромидов натрия и калия в нейтральных или слабощелочных растворах. Для определения галогенидов катионов, образованных азотсодержащими органическими соединениями, последний метод не подходит, так как водные растворы большинства таких веществ имеют кислую среду. При попытке же нейтрализовать раствор органическое основание может выпасть в осадок. Метод Фаянса обычно используют для определения иодидов.

Пример 13.2. Навеску массой 0,5050 г порошка растертых таблеток бромизовала ($M = 223,08$ г/моль) подвергли щелочному гидролизу. После завершения реакции к полученному раствору

добавили 50 мл воды, 15 мл раствора HNO_3 , 25,00 мл 0,1025 М AgNO_3 и энергично перемешали. Для титрования избытка AgNO_3 потребовалось 13,20 мл 0,1000 М NH_4SCN . Определите массу бромизовала в пересчете на среднюю массу одной таблетки, если 20 анализируемых таблеток имеют массу 10,0500 г.

Решение

Щелочной гидролиз бромизовала (снотворного средства) может быть описан следующим уравнением:



Определение бромид-ионов, образовавшихся в результате гидролиза, проводят методом Фольгарда. Масса бромизовала в пересчете на среднюю массу одной таблетки составит:

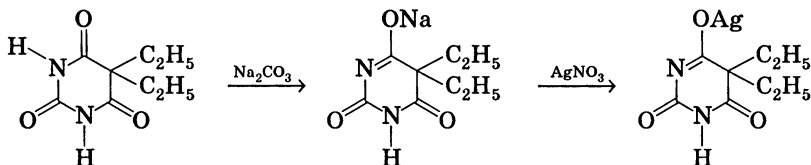
$$\begin{aligned}
 m &= \frac{(25,00 \cdot 0,1025 - 13,20 \cdot 0,1000) \cdot 10^{-3} \cdot 223,08 \cdot 10,050}{0,5050 \cdot 20} = \\
 &= 0,2758 \text{ г.}
 \end{aligned}$$

Аргентометрия может быть также использована для определения органических веществ, образующих малорастворимые серебряные соли. Таким свойством обладают, в частности, барбитураты, сульфаниламиды, теofilлин и некоторые другие лекарственные средства.

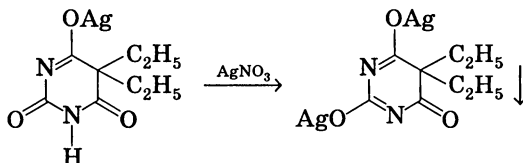
Пример 13.3. Навеску массой 0,3000 г образца барбитала ($M = 184,2$ г/моль) растворили в смеси 12 мл 10% -го раствора Na_2CO_3 и 18 мл воды. Для титрования полученного раствора до появления муты малорастворимой двузамещенной серебряной соли барбитала было израсходовано 16,10 мл 0,1000 М AgNO_3 . Рассчитайте массовую долю барбитала в анализируемом образце.

Решение

Описанная в условии задачи методика аргентометрического определения барбитала основана на следующих превращениях:



Титрование проводили до тех пор, пока весь барбитал не вступил в реакцию с титрантом с образованием растворимой однозамещенной соли серебра. Конечной точкой образования послужило начало образования малорастворимой двузамещенной соли серебра:



Таким образом, массовая доля барбитала в анализируемом образце составляет:

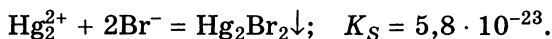
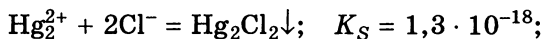
$$\omega = \frac{16,10 \cdot 0,1000 \cdot 10^{-3} \cdot 184,2}{0,3000} \cdot 100 \% = 98,85 \%$$

Аргентометрическое титрование барбитала и других производных барбитуровой кислоты может быть основано на образовании не только их растворимых однозамещенных серебряных солей, но и малорастворимых двузамещенных солей. К раствору барбитурата прибавляют избыток AgNO_3 . Образовавшийся осадок отделяют от раствора, отмывают от избытка реагента, растворяют в H_2SO_4 и определяют выделившиеся ионы серебра титрованием раствором NH_4SCN в присутствии железо-аммонийных квасцов.

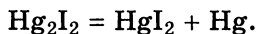
13.3. Меркурометрическое титрование

Меркурометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений ртути (I).

Меркурометрическое титрование используется главным образом для определения хлорид- и бромид-ионов:



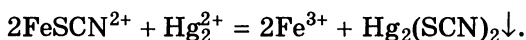
Иодид ртути (I) неустойчив вследствие протекания реакции



В качестве титранта в меркурометрии используют $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Стандартный раствор этого вещества является вторичным, причем методика его приготовления имеет ряд особенностей. Навеску химически чистого препарата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют при нагревании в ~ 0,2 М HNO_3 . Нитрат ртути (I), используемый для приготовления раствора, может содержать примесь $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Для восстановления Hg^{2+} до Hg_2^{2+} к раствору добавляют металлическую ртуть (2–3 капли на литр раствора). Затем раствор хорошо взбалтывают и оставляют на сутки. После этого его фильтруют, а к фильтрату вновь добавляют несколько капель металлической ртути. Для стандартизации приготовленного раствора применяют NaCl . Хранят стандартный раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в склянках темного стекла в защищенном от света месте.

Для обнаружения конечной точки титрования в меркурометрии применяют дифенилкарбазон или тиоцианатные комплексы $\text{Fe}(\text{III})$. Дифенилкарбазон в меркурометрии действует как адсорбционный индикатор; его следует вносить в титруемый раствор как можно ближе к концу титрования. При добавлении титранта по мере приближения к конечной точке титрования суспензия осадка галогенида ртути (I) в присутствии дифенилкарбазона приобретает голубой цвет. В конечной точке титрования окраска суспензии становится сине-фиолетовой. Меркурометрическое титрование с дифенилкарбазоном можно проводить в 0,2–5 М HNO_3 .

Действие тиоцианатных комплексов железа (III) как индикатора связано с тем, что после того, как все титруемые галогенид-ионы вступают в реакцию с титрантом, последний начинает взаимодействовать с индикатором, что сопровождается исчезновением красной окраски:



Для того чтобы учесть количество титранта, израсходованное для взаимодействия с индикатором, проводят контрольный опыт.

Широкого распространения в практике фармацевтического анализа меркурометрическое титрование не имеет (в отличие от меркуриметрического). Его важной особенностью является возможность определения галогенид-ионов в сильноокислых растворах.

Пример 13.4. Пробу раствора, содержащего HCl и NaCl, объемом 20,0 мл разбавили водой до 250,0 мл. Для титрования 25,0 мл полученного раствора было израсходовано 18,50 мл 0,1000 М NaOH. Для титрования другой такой же части полученного раствора потребовалось 24,30 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, имеющего титр по NaCl $6,120 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массовые концентрации HCl и NaCl в исходном растворе.

Решение

По объему раствора NaOH, израсходованному для титрования, можно рассчитать массовую концентрацию HCl:

$$\rho^*(\text{HCl}) = \frac{18,50 \cdot 0,1000 \cdot 10^{-3} \cdot 36,46 \cdot 250,0}{20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 25,0} = 33,7 \text{ г/л.}$$

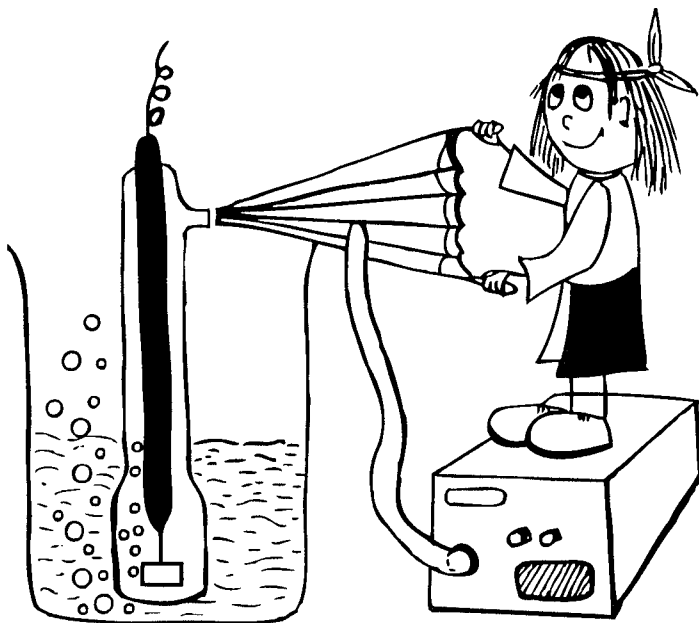
В реакцию с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ вступают все хлорид-ионы, содержащиеся в растворе. Количество вещества NaCl равно разности между количествами вещества $1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и NaOH:

$$C(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{6,120 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{58,44} = 0,1047 \text{ моль/л;}$$

$$\begin{aligned} \rho^*(\text{NaCl}) &= \frac{(24,30 \cdot 0,1047 - 18,50 \cdot 0,1000) \cdot 10^{-3} \cdot 58,44 \cdot 250,0}{20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 25,0} = \\ &= 20,3 \text{ г/л.} \end{aligned}$$

Глава 14

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

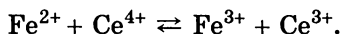


Быть может, эти электроны —
Миры, где пять материков,
Искусство, знания, войны, троны
И память сорока веков.

В. Брюсов

14.1. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций

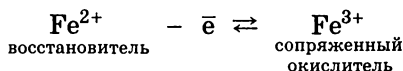
Окислительно-восстановительными называют реакции, в процессе которых происходит обмен электронами между реагирующими веществами, например:



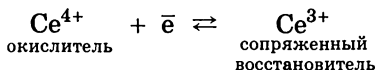
Процесс отдачи электронов называется *окислением*, а процесс их присоединения — *восстановлением*. Соединение, отдающее электроны (донор электронов), называется *восстановителем*, а принимающее (акцептор электронов) — *окислителем*. Восстановитель в процессе реакции окисляется, а окислитель — восстанавливается.

В любой окислительно-восстановительной реакции окислитель и восстановитель взаимодействуют друг с другом, образуя новый восстановитель и окислитель. Возникающий в процессе реакции новый восстановитель называется *восстановленной формой окислителя*, участвующего в прямой реакции, либо восстановителем, сопряженным с данным окислителем. Образующийся в процессе реакции новый окислитель называется *окисленной формой восстановителя*, участвующего в прямой реакции, либо окислителем, сопряженным с восстановителем, участвующим в прямой реакции. Например, реакцию окисления ионов Fe^{2+} ионами Ce^{4+} можно представить как сумму двух процессов:

□ полуреакция окисления:



□ полуреакция восстановления:



Окисленная и восстановленная формы вещества образуют *сопряженную окислительно-восстановительную пару* (например, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

Поскольку в процессе окислительно-восстановительной реакции происходит лишь перераспределение электронов между реагирующими веществами, то число электронов, отданных восста-

новителем, обязательно должно быть равно числу электронов, полученных окислителем.

Окислительно-восстановительные процессы широко применяются в аналитической химии: для обнаружения неорганических и органических веществ, для маскировки мешающих ионов, при выделении неорганических веществ из органических матриц, в титриметрических методах анализа, во многих электрохимических и кинетических методах анализа. Примеры использования окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии можно найти в соответствующих главах данного учебного пособия.

14.2. Количественная оценка ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАВОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

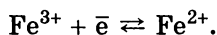
Чем легче частица отдает электроны, тем более сильным восстановителем она является и, напротив, способность к присоединению электронов указывает на активность окислителя. Обычно для количественной оценки способности веществ отдавать и принимать электроны используют электродные потенциалы. Это возможно потому, что процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить (в отличие, например, от процессов отдачи протона кислотой и присоединения его основанием в случае протолитических реакций).

14.2.1. Электродные потенциалы

Электродом в электрохимии называется поверхность раздела между проводником электрического тока с электронной проводимостью (например, металлической пластиной) и проводником электрического тока с ионной проводимостью (раствором электролита), иными словами, место, где электронный механизм переноса электрического заряда изменяется на ионный (и наоборот). В более узком смысле слова электродом часто называют проводник электрического тока с электронной проводимостью.

Проведем упомянутую выше реакцию окисления ионов Fe^{2+} ионами Ce^{4+} так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены. Возьмем два сосуда и поместим в один из них смесь растворов солей железа, содержащую по 0,1 М Fe^{2+} и Fe^{3+} , а во второй — смесь растворов солей церия, содержащую по 0,1 М Ce^{4+} и Ce^{3+} . Средой, в которой находятся данные соли, будет 1 М H_2SO_4 . Опустим в оба сосуда металлические пластины, сделанные из инертного металла, например платины.

В сосуде, содержащем Fe^{2+} и Fe^{3+} , идут следующие процессы. Ионы Fe^{2+} будут отдавать электроны платиновой пластине и превращаться в Fe^{3+} . Параллельно происходит и обратный процесс. Через некоторое время система придет в состояние равновесия:



Вследствие установления данного равновесия поверхность платиновой пластины и раствор вблизи нее будут иметь различный заряд, т.е. произойдет образование так называемого «двойного электрического слоя». В результате разделения зарядов на границе «металл — раствор» возникнет разность потенциалов, именуемая *электродным потенциалом*.

Аналогичные процессы будут происходить и в системе, содержащей Ce^{4+} и Ce^{3+} . Ионы Ce^{3+} обладают меньшей способностью отдавать электроны, чем Fe^{2+} (а ионы Ce^{4+} большей способностью принимать электроны, чем Fe^{3+}), поэтому поверхность платиновой пластины, опущенной в раствор, содержащий Ce^{4+} и Ce^{3+} , будет заряжена более положительно (менее отрицательно), чем находящейся в растворе Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Соединим платиновые пластины, опущенные в растворы, металлическим проводником (рис. 14.1). Для замыкания цепи соединим оба раствора солевым мостиком — трубкой, содержащей раствор нереакционноспособного электролита, например KCl . В полученной системе, называемой *гальваническим элементом*, начнет протекать электрический ток. Электроны будут перемещаться по металлическому проводнику от платиновой пластины, опущенной в раствор, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} , к пластине, помещенной в раствор, в котором находятся Ce^{4+} и Ce^{3+} . Если включить в данную цепь потенциометр или высокоомный вольт-

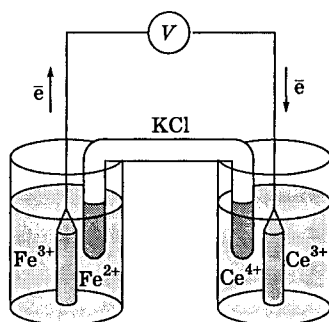
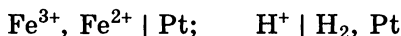


Рис. 14.1. Схематическое изображение гальванического элемента

метр, то можно измерить ее ЭДС, которая будет характеризовать способность ионов Ce^{4+} получать электроны от Fe^{2+} .

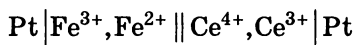
При схематической записи электродов и гальванических элементов (электрохимических цепей) необходимо соблюдать следующие правила:

1) при обозначении электродов слева от вертикальной черты указываются вещества, находящиеся в растворе, справа — вещества, образующие другую фазу; если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы отделяют запятыми:



2) при обозначении электрохимических цепей слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал, справа — более положительный; растворы, окружающие электроды, отделяют друг от друга вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом, и двумя сплошными линиями, если между растворами имеется солевой мостик.

Например, гальванический элемент, изображенный на рис. 14.1, обозначают следующим образом:



Абсолютную величину электродного потенциала индивидуального электрода определить нельзя: можно определить лишь разность потенциалов электродов. В принципе, это можно делать для каждой конкретной реакции. Однако гораздо удобнее выбрать какой-нибудь один стандартный электрод, относительно

которого затем будут проводиться все измерения электродных потенциалов. В качестве такого электрода сравнения используется стандартный водородный электрод (СВЭ).

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластину, насыщенную водородом, которая находится в растворе серной (или хлороводородной) кислоты с $a_{\text{H}^+} = 1$ (рис. 14.2).

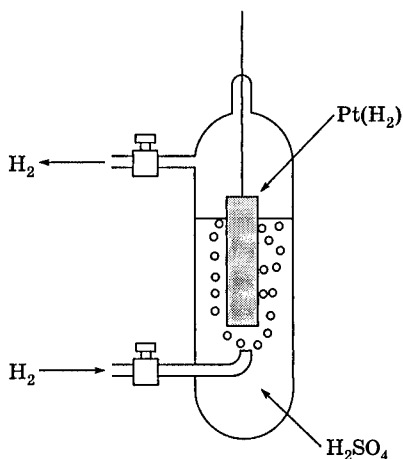
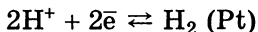


Рис. 14.2. Стандартный водородный электрод

Для увеличения адсорбирующей способности платину покрывают слоем губчатой платины (платиновой черни). Для насыщения поверхности платины водородом через раствор пропускают газообразный H_2 ($P = 1$ атм). Между водородом, растворенным в платине, и гидратированными катионами водорода, находящимися в растворе, устанавливается равновесие:



Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при любой температуре.

Если составить гальванический элемент из электрода, на котором протекает в стандартных условиях (активности всех участвующих веществ равны 1) интересующая нас полуреакция, и стандартного водородного электрода, то ЭДС такого гальвани-

ческого элемента будет равна стандартному электродному потенциалу данной полуреакции. Таким образом, *стандартный электродный потенциал полуреакции* (E^0 , φ^0) — это ЭДС гальванического элемента, состоящего из находящегося в стандартных условиях электрода, на котором протекает данная полуреакция, и стандартного водородного электрода.

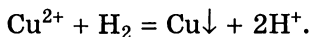
Поскольку водородный электрод неудобен в работе, на практике в качестве стандартных используются вторичные стандартные электроды, потенциал которых относительно СВЭ определен с высокой точностью. Одним из них является хлоридсеребряный электрод.

Знак стандартного потенциала полуреакции зависит от выбранного направления ее протекания. При изменении направления знак меняется на противоположный. Например, для полуреакции (А) $E^0 = +0,771$ В, следовательно, для обратной ей полуреакции (Б) $E^0 = -0,771$ В:

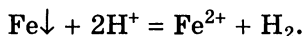


Потенциал, характеризующий процесс восстановления, называется восстановительным, а потенциал, характеризующий процесс окисления, — окислительным. В настоящее время величину электродного потенциала полуреакции принято относить к процессу восстановления окисленной формы (иначе говоря, используются восстановительные потенциалы). В 1953 г. на конгрессе IUPAC в Стокгольме было принято правило, согласно которому $E^0 > 0$, если на данном электроде в паре с СВЭ самопроизвольно протекает реакция восстановления, и $E^0 < 0$ — если реакция окисления.

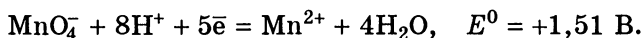
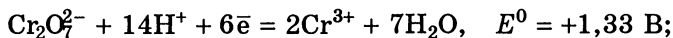
Например, для сопряженной окислительно-восстановительной пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \downarrow$ $E^0 = +0,345$ В, поэтому в гальваническом элементе, состоящем из данного электрода и стандартного водородного электрода, самопроизвольно протекает реакция:



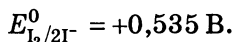
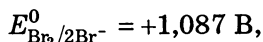
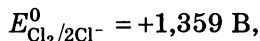
Для сопряженной окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \downarrow$ $E^0 = -0,473$ В, поэтому в гальваническом элементе, состоящем из данного электрода и стандартного водородного электрода, самопроизвольно протекает реакция:



Чем выше величина электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и более слабыми восстановительными свойствами его восстановленная форма. Например, перманганат-ион при стандартных условиях в кислой среде является более сильным окислителем, чем дихромат-ион:



Хлор является более сильным окислителем, чем бром, а бром — чем иод. В то же время хлорид-ион является более слабым восстановителем, чем бромид, а бромид — чем иодид:



Значения E^0 для некоторых полуреакций приведены в табл. 14.1. Если для интересующей нас полуреакции значение E^0 в справочной литературе по той или иной причине не приведено, его можно рассчитать, используя потенциалы других полуреакций.

Таблица 14.1

Значения E^0 для некоторых полуреакций

Окисленная форма	$n\bar{e}$	Восстановленная форма	E^0 , В
Ag^+	1	$\text{Ag}\downarrow$	+0,799
$\text{AgBr}\downarrow$	1	$\text{Ag}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{AgCl}\downarrow$	1	$\text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{AgI}\downarrow$	1	$\text{Ag}\downarrow + \text{I}^-$	-0,152
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1	$\text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	1	$\text{Ag}\downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,01
Al^{3+}	3	$\text{Al}\downarrow$	-1,66
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3	$\text{Al}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-2,29

Продолжение табл. 14.1

Окисленная форма	$n\bar{e}$	Восстановленная форма	$E^0, \text{В}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{NaBiO}_3\downarrow + 4\text{H}^+$	2	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	> +1,8
Br_2	2	2Br^-	+1,087
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Ce^{4+}	1	Ce^{3+}	+1,77
$\text{Cl}_2\uparrow$	2	2Cl^-	+1,359
$\text{HClO} + \text{H}^+$	2	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
Co^{3+}	1	Co^{2+}	+1,95
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cu^{2+}	2	$\text{Cu}\downarrow$	+0,345
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	1	$\text{CuI}\downarrow$	+0,86
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2	$\text{Cu}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-0,07
Fe^{2+}	2	$\text{Fe}\downarrow$	-0,473
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
Hg^{2+}	2	$\text{Hg}\downarrow$	+0,850
Hg_2^{2+}	2	$2\text{Hg}\downarrow$	+0,792
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{I}_2\downarrow$	2	2I^-	+0,536
I_3^-	2	3I^-	+0,545
$2\text{ICl}\uparrow$	2	$\text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	+1,19

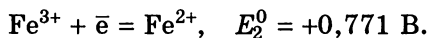
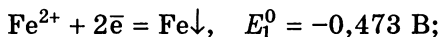
Окончание табл. 14.1

Окисленная форма	$n\bar{e}$	Восстановленная форма	E^0 , В
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,682
$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,171
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	2SO_4^{2-}	+2,01
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
Zn^{2+}	2	$\text{Zn}\downarrow$	-0,764
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2	$\text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245

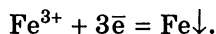
Пример 14.1. В табл. 14.1 приведены значения E^0 для окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}\downarrow$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Рассчитайте отсутствующую в данной таблице величину E^0 для окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}\downarrow$.

Решение

Запишем схемы соответствующих полуреакций:



Если сложить первое и второе уравнения, то мы получим уравнение интересующей нас полуреакции:



Однако значение стандартного электродного потенциала данной полуреакции не будет равно сумме E_1^0 и E_2^0 , т.е. 0,298 В. Величина стандартного потенциала не зависит от количества вещества (потенциал — это интенсивная, а не экстенсивная величина), поэтому потенциалы нельзя складывать.

Величина электродного потенциала связана с изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G = -nFE, \quad (14.1)$$

где n — количество электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея (заряд 1 моль электронов): $F = 96\,500$ Кл/моль.

В отличие от электродного потенциала ΔG зависит от количества вещества, поэтому для интересующей нас полуреакции

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2.$$

С учетом уравнения (14.1) получаем:

$$E_3^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_3} = \frac{2 \cdot (-0,473) + 1 \cdot 0,771}{3} = -0,058 \text{ В.}$$

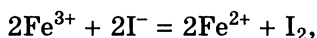
Разность электродных потенциалов окислителя, участвующего в прямой реакции, и окисленной формы восстановителя, образующегося в процессе реакции, получила название ЭДС реакции (ΔE).

По величине ЭДС судят о том, возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции. Если $\Delta E > 0$, то $\Delta G < 0$ и, следовательно, реакция может протекать самопроизвольно. Если $\Delta E < 0$, то $\Delta G > 0$ и реакция в данном направлении самопроизвольно протекать не может.

Пример 14.2. Определить, могут ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях реакции окисления иодид-ионов и хлорид-ионов ионами Fe^{3+} .

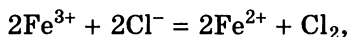
Решение

Запишем соответствующие реакции и определим их ЭДС:



$$\Delta E^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В.}$$

Так как $\Delta E^0 > 0$, то, согласно уравнению (14.1), $\Delta G^0 < 0$, следовательно, данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении.



$$\Delta E^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 0,771 - 1,359 = -0,588 \text{ В.}$$

Поскольку $\Delta E^0 < 0$, данная реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не будет: образующийся в процессе реакции Cl_2 является более сильным окислителем, чем окислитель, участвующий в прямой реакции (Fe^{3+}).

14.2.2. Уравнение Нернста

Изменение условий, в которых проходит полуреакция, приводит к изменению величины электродного потенциала. Влияние активности компонентов, участвующих в этом процессе, и температуры на величину потенциала описывается уравнением Нернста:

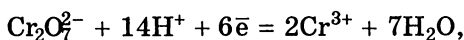
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}, \quad (14.2)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ — величина *реального электродного потенциала* (т.е. потенциала при активностях компонентов, отличных от стандартных); $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — величина стандартного электродного потенциала; R — универсальная газовая постоянная; n — число электронов, участвующих в полуреакции; F — число Фарадея; a_{Ox} , a_{Red} — активности окисленной и восстановленной форм соответственно (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам).

Если объединить постоянные величины в одну константу, а натуральный логарифм заменить десятичным, то при $T = 298 \text{ K}$ уравнение (14.2) будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}. \quad (14.3)$$

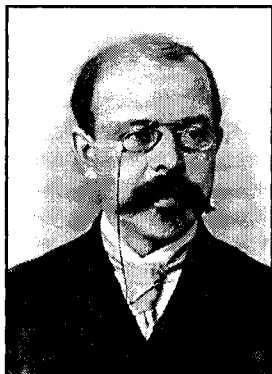
Например, для приведенной ниже полуреакции восстановления дихромат-иона, протекающей в кислой среде, уравнение (14.3) будет выглядеть так:



$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

Активность воды в выражение, стоящее после знака логарифма, не входит, так как вода в данном случае является растворителем

и ее активность принимается равной 1 (см. гл. 6). Из уравнения Нернста можно исключить компоненты, находящиеся в стандартном состоянии.



Нернст (Nernst) Герман Вальтер

(1864 –1941)

Немецкий физик и химик (он считал себя физиком, занимающимся химией). Родился в г. Бризене (ныне Вомбжезно, Польша). В 1883–1887 гг. учился в университетах Цюриха, Берлина, Граца и Вюрцбурга. Затем работал в Лейпцигском, Геттингенском и Берлинском университетах.

Фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста, был открыт им в 25-летнем возрасте. Благодаря этой работе молодой ученый получил всемирное признание. В 1890–1891 гг. В. Нернст занимался изучением веществ, которые при рас-

творении в жидкостях не смешиваются друг с другом, и предложил закон распределения. В 1905 г. он сформулировал свою «тепловую теорему», известную теперь как третье начало термодинамики. В 1912 г. обосновал недостижимость абсолютного нуля. В 1921 г. ученому была вручена Нобелевская премия по химии, присужденная в 1920 г. в знак признания его работ по термодинамике. Интересно, что в школьные годы В. Нернст хотел стать поэтом, но учитель химии пробудил в нем интерес к естественным наукам.

Во всех рассмотренных ранее видах равновесий мы сталкивались с условными концентрационными константами равновесия, которые очень удобно применять для расчетов в тех случаях, когда в растворе протекают различные побочные реакции. Среди электродных потенциалов также существуют такие константы, именуемые *формальными электродными потенциалами*.

Зависимость между общей концентрацией вещества в растворе и активностью его формы, участвующей в рассматриваемом окислительно-восстановительном равновесии, имеет такой вид:

$$a = \gamma \alpha C. \quad (14.4)$$

Объединим выражения (14.3) и (14.4):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(C_{\text{Ox}} \gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Ox}})^a}{(C_{\text{Red}} \gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Red}})^b}. \quad (14.5)$$

После математических преобразований выражения (14.5) получаем:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{y_{\text{Ox}}^a}{y_{\text{Red}}^b} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}^a}{\alpha_{\text{Red}}^b} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}^a}{C_{\text{Red}}^b}. \quad (14.6)$$

Сумма первых трех членов в уравнении (14.6), выделенная полужирным шрифтом, для конкретных условий, в которых протекает полуреакция (например, определенные ионная сила, pH и концентрация лиганда или иона-осадителя), представляет собой постоянную величину и называется формальным электродным потенциалом полуреакции.

Формальный электродный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — это потенциал полуреакции, измеренный при условии, что общие концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л, а концентрации посторонних ионов известны.

Величина формального потенциала зависит от ионной силы раствора, а также природы и концентрации посторонних электролитов. По величине формального потенциала в той или иной среде можно судить о протекании процессов комплексообразования, выпадения осадков и др. Например, стандартный потенциал $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771$ В. Формальный потенциал для этой же реакции в 1 М H_2SO_4 равен +0,68 В, в 1 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 5) он составляет всего +0,01 В, в 10 М NaOH равен −0,68 В. Уменьшение потенциала связано с процессами комплексообразования в присутствии данных фоновых электролитов, причем окисленная форма образует более прочные комплексы, чем восстановленная.

14.2.3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

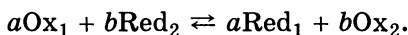
Способность одного вещества отдавать электроны другому можно оценить также с помощью константы равновесия окислительно-восстановительной реакции. Эта константа связана с ЭДС реакции следующим образом. Пусть реакция между окислителем Ox_1 и восстановителем Red_2 состоит из двух полуреакций (полу-

реакцию с участием Red_2 для удобства запишем как процесс восстановления окисленной его формы):



Наименьшее общее кратное для n_1 и n_2 обозначим как m . Для того чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, принятых окислителем, умножим первое уравнение на a , а второе на b , где $a = m/n_1$, $b = m/n_2$.

Суммарное уравнение реакции будет иметь следующий вид:



Термодинамическая константа данного равновесия описывается выражением

$$K^0 = \frac{a_{\text{Red}_1}^a a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Ox}_1}^a a_{\text{Red}_2}^b}. \quad (14.7)$$

Выше было показано, что если $\Delta E > 0$, то окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении. По мере протекания реакции количество окислителя и восстановителя, участвующих в прямой реакции, будет уменьшаться, а количество образующихся сопряженных с ними восстановителя и окислителя — увеличиваться. Это, согласно уравнению Нернста, приведет к уменьшению электродного потенциала окислительно-восстановительной пары с участием окислителя прямой реакции, увеличению потенциала окислительно-восстановительной пары с участием восстановителя и, как следствие, уменьшению ЭДС реакции. В конце концов система придет в состояние равновесия. В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, поэтому $\Delta E = 0$ и $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{m/a} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{m/b} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}},$$

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 = \frac{0,059}{m} \left(b \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - a \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \right),$$

$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{m} \lg \frac{a_{\text{Red}_1}^a a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Ox}_1}^a a_{\text{Red}_2}^b} = \frac{0,059}{m} \lg K^0,$$

$$\lg K^0 = \frac{m \Delta E^0}{0,059}. \quad (14.8)$$

Если $\lg K > 0$, реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении. Чем выше величина K , тем больше «глубина» протекания окислительно-восстановительной реакции.

Пример 14.3. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия реакции $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$.

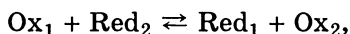
Решение

В полуреакциях с участием окислителя и восстановителя участвуют по 2 электрона, поэтому $m = 2$. Исходя из уравнения (14.8) и величин стандартных электродных потенциалов для соответствующих полуреакций (табл. 14.1) получаем:

$$\lg K^0 = \frac{(0,545 - 0,09) \cdot 2}{0,059} = 15,$$

следовательно, $K^0 = 1 \cdot 10^{15}$.

Окислительно-восстановительные реакции, как это будет показано в следующей главе, широко используются в титриметрии. Одним из требований, которые предъявляют к реакциям, применяемым в титриметрических методах анализа, является их количественное протекание. Рассчитаем, при какой величине ЭДС окислительно-восстановительная реакция протекает, допустим, на 99,9 %. Рассмотрим реакцию:



в которой одна частица восстановителя и одна частица окислителя обмениваются одним электроном. Если реакция протекает на 99,9 %, то $[\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2] = 0,999$, а $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2] = 0,001$, следовательно:

$$K = \frac{0,999 \cdot 0,999}{0,001 \cdot 0,001} = 1 \cdot 10^6.$$

Таким образом, минимальная величина ЭДС реакции должна составлять:

$$\Delta E = 0,059 \cdot \lg K = 0,35 \text{ В.}$$

Если окислитель и восстановитель обмениваются не одним, а двумя электронами, то минимальная величина ЭДС уменьшится в два раза и составит примерно 0,18 В.

14.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

На протекание окислительно-восстановительных реакций могут оказывать влияние следующие факторы: температура; присутствие посторонних ионов, не взаимодействующих с реагирующими веществами; рН; протекание реакций образования комплексных и малорастворимых соединений.

14.3.1. Температура

Температура влияет как на константу равновесия окислительно-восстановительных реакций, так и на их скорость.

Как правило, окислительно-восстановительные реакции обладают большим тепловым эффектом, поэтому изменение температуры оказывает значительное влияние на константу равновесия. Тем не менее константы равновесия окислительно-восстановительных реакций часто настолько велики, что и при увеличении температуры на несколько десятков градусов реакция остается практически необратимой.

Многие окислительно-восстановительные реакции при комнатной температуре идут медленно (например, реакция окисления оксалат-ионов перманганат-ионами), поэтому для их проведения требуется нагревание. Иногда, наоборот, нагревание является нежелательным, так как приводит к улетучиванию реагирующих или образующихся веществ (например, при использовании в качестве окислителя иода), повышению скорости реакции окисления веществ кислородом воздуха и т.д.

14.3.2. Посторонние ионы

Присутствие посторонних индифферентных ионов в растворе приводит, во-первых, к повышению ионной силы раствора. Если коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм при этом изменяются неодинаково, то меняется величина электродного потенциала. Например, в 1 М HClO_4 формальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен +0,735 В. Ни окисленная, ни восстановленная форма химически не взаимодействуют с фоновым электролитом. Уменьшение потенциала вызвано влиянием ионной силы. Коэффициент активности окисленной формы при увеличении ионной силы уменьшается сильнее, чем коэффициент активности восстановленной.

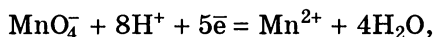
Во-вторых, посторонние ионы могут оказывать влияние на скорость окислительно-восстановительных реакций. Анионы влияют на реакцию между катионами, катионы — на реакцию между анионами. Например, скорость реакции восстановления иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ максимальна, если в качестве катиона выступает ион K^+ .

В ряде случаев посторонние ионы могут являться катализаторами окислительно-восстановительных реакций. Например, ион Ag^+ является катализатором реакции окисления Mn^{2+} до MnO_4^- персульфат-ионом.

14.3.3. Влияние pH

Катионы водорода могут, во-первых, сами участвовать в окислительно-восстановительной реакции, а во-вторых, окисленная или восстановленная формы могут протонироваться, образуя новые окислительно-восстановительные пары.

Рассмотрим, как влияет изменение pH на величину электродного потенциала окислительно-восстановительной пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

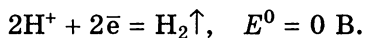


$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

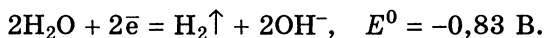
Следовательно, если $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$, то $E = 1,51 - 0,094 \text{ pH}$.

По мере увеличения рН значение электродного потенциала данной окислительно-восстановительной пары уменьшается.

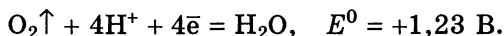
Рассмотрим, как влияет рН на процессы восстановления и окисления воды. Восстановление воды обусловлено присоединением электронов атомами водорода, находящимися в степени окисления (+1), и происходит с образованием $\text{H}_2\uparrow$. В кислой среде полуреакция, характеризующая данный процесс, выглядит следующим образом:



Величина электродного потенциала данной полуреакции зависит от рН ($E = -0,059\text{pH}$). При уменьшении концентрации H^+ в растворе потенциал уменьшается. В нейтральной среде (рН 7,0) он становится равным $-0,41\text{В}$, а, например, при рН 14 достигает $-0,83 \text{ В}$:



Окисление воды обусловлено отдачей электронов атомами кислорода, находящимися в степени окисления -2 , и сопровождается образованием $\text{O}_2\uparrow$. В кислой среде этот процесс описывается полуреакцией:



При увеличении рН величина электродного потенциала данной реакции также уменьшается: $E = 1,23 - 0,059\text{pH}$. При рН 7,0 она становится равной $+0,82 \text{ В}$, а при рН 14 составляет всего $+0,40 \text{ В}$:



Окислители, электродный потенциал которых при данном значении рН больше, чем потенциал процесса окисления воды, окисляют воду и теоретически не могут существовать в водном растворе. Восстановители, величина электродного потенциала которых меньше при данном значении рН величины потенциала восстановления воды, наоборот, окисляются водой и также не могут существовать в водном растворе. Примером вещества, окисляющего воду, может служить F_2 (E^0 для $\text{F}_2/2\text{F}^-$ равен $+2,77 \text{ В}$), а ве-

щества, окисляющегося водой, — Na (E^0 для Na^+/Na равен $-2,71$ В). Очевидно, что ни F_2 , ни Na не могут существовать в водном растворе.

Зависимость электродных потенциалов процессов окисления и восстановления воды от рН приведена на рис. 14.3. Соединения, восстановительный потенциал которых попадает в область 1, способны окислять воду. Если величина потенциала находится в области 3, то вещество может окисляться водой. Вещества, электродный потенциал которых попадает в область 2, устойчивы в водных растворах.

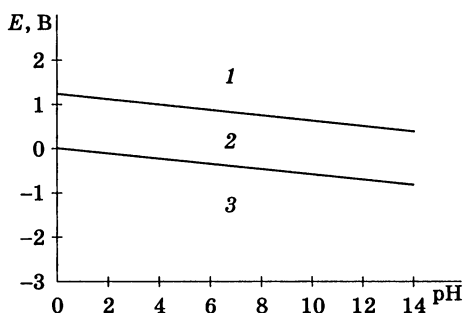


Рис. 14.3. Окислительно-восстановительные свойства воды в зависимости от рН:

- 1 — соединения, окисляющие воду; 2 — область устойчивости;
3 — соединения, окисляющиеся водой

То, что соединение способно окислять воду либо окисляться водой, еще не значит, что оно действительно будет делать это, так как скорость взаимодействия между данным веществом и водой (либо H^+ или OH^-) может быть настолько малой, что водный раствор этого вещества будет существовать практически без изменений достаточно длительное время. Например, MnO_4^- , судя по значению электродного потенциала для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, может окислять воду как при рН 1,0, так и при рН 7,0. Однако вследствие кинетической заторможенности реакции водные растворы, например, перманганата калия при надлежащих условиях хранения (см. гл. 15) могут оставаться устойчивыми достаточно длительное время.

14.3.4. Образование малорастворимых соединений

Образование малорастворимых соединений приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

Пример 14.4. Известно, что $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 = +0,799$ В. Рассчитайте $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}\downarrow}^0$, а также величину электродного потенциала этой же системы (относительно СВЭ) при активности Cl^- в растворе 0,1 моль/л.

Решение

Уравнение Нернста для $\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow$ имеет следующий вид:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (14.9)$$

В присутствии хлорид-ионов ионы Ag^+ будут связываться в $\text{AgCl}\downarrow$, поэтому величина электродного потенциала уменьшится. Выразим активность Ag^+ в уравнении (14.9) через $K_S^0(\text{AgCl})$:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg \frac{K_S^0(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}},$$

откуда

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg K_S^0(\text{AgCl}) + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (14.10)$$

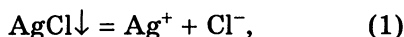
Сумма двух констант в выражении (14.10), выделенная полужирным шрифтом, также является постоянной величиной и представляет собой $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}\downarrow}^0$:

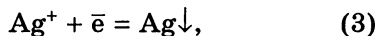
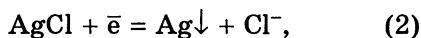
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}\downarrow}^0 = 0,799 + 0,059 \lg(1,8 \cdot 10^{-10}) = 0,23 \text{ В}$$

(сравните рассчитанное значение с величиной, приведенной в табл. 14.1).

При $a_{\text{Cl}^-} = 0,1$ моль/л $E = 0,23 + 0,059 \lg 0,1 = 0,17$ В.

При выводе формулы для расчета стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары $\text{AgCl}\downarrow/\text{Ag}\downarrow$ можно использовать также принцип, рассмотренный в примере 14.1. Реакцию (1), термодинамическая константа равновесия которой представляет собой $K_S^0(\text{AgCl})$, можно представить как разность между двумя полуреакциями (2) и (3):





$$\Delta G_1 = \Delta G_2 - \Delta G_3.$$

С учетом того, что число электронов в уравнениях (1)–(3) одинаково и равно 1, имеем:

$$\Delta E_1^0 = E_2^0 - E_3^0.$$

Согласно уравнению (14.8), связывающему друг с другом константу равновесия реакции и ΔE , получаем:

$$0,059 \lg K_S^0 = E_{\text{AgCl}\downarrow/\text{Ag}\downarrow}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0,$$

откуда

$$E_{\text{AgCl}\downarrow/\text{Ag}\downarrow}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg K_S^0.$$

Такой же алгоритм можно использовать и в примерах 14.5–14.7, которые мы рассмотрим ниже.

14.3.5. Комплексообразование

Окисленная или восстановленная форма либо обе они одновременно могут участвовать в образовании комплексных соединений с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала. Реакции комплексообразования часто используют для маскировки мешающих ионов-окислителей.

Пример 14.5. Известно, что $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 = +0,799$ В. Рассчитайте $E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}\downarrow}^0$.

Решение

Принцип решения для данной задачи примерно таков же, как и для предыдущей. Выразим активность Ag^+ через термодинамическую общую константу образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}{\beta_2^0 \cdot a_{\text{NH}_3}^2},$$

откуда

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 - 0,059 \lg \beta_2^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} - 0,12 \lg a_{\text{NH}_3}.$$

Выделенная полужирным шрифтом разность двух постоянных величин будет представлять собой $E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}\downarrow}^0$:

$$E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}\downarrow}^0 = 0,799 - 0,059 \lg(1,7 \cdot 10^7) = 0,37 \text{ В}$$

(сравните с величиной, приведенной в табл. 14.1).

Рассмотрим более сложный пример, когда и окисленная, и восстановленная формы участвуют в комплексообразовании.

Пример 14.6. Известно, что $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ В}$. Рассчитайте величину $E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0$.

Решение

Уравнение Нернста для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ выглядит следующим образом:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Выразим активности ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} из общих констант образования соответствующих цианидных комплексов (см. табл. 9.2):

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{\beta_{6\text{III}}^0}, \quad a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}{\beta_{6\text{II}}^0},$$

следовательно,

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 (\lg \beta_{6\text{II}}^0 - \lg \beta_{6\text{III}}^0) + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}};$$

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = 0,771 + 0,059 \cdot (36,9 - 43,9) = 0,36 \text{ В}.$$

Ион Fe^{3+} образует более устойчивый цианидный комплекс, чем Fe^{2+} , поэтому величина электродного потенциала пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ меньше, чем пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

По величине электродных потенциалов можно рассчитать произведение растворимости, константу образования комплексного соединения, константу кислотности и т.д. Например, в случае произведения растворимости расчеты будут таковы.

Пример 14.7. Рассчитайте величину K_S^0 α -модификации сульфида кобальта (II), если $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}\downarrow}^0 = -0,29$ В, а $E_{\text{CoS}\downarrow/\text{Co}\downarrow}^0 = -0,89$ В.

Решение

С учетом того, что в полуреакции принимает участие 2 электрона,

$$E_{\text{CoS}\downarrow/\text{Co}\downarrow}^0 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}\downarrow}^0 + \frac{0,059}{2} \lg K_S^0,$$

следовательно,

$$\lg K_S^0 = \frac{(-0,89 + 0,29) \cdot 2}{0,059} = -20, \quad \text{а } K_S^0 = 1 \cdot 10^{-20}.$$

Глава 15

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ТИТРОВАНИЕ



Граждане, чего страдаем?
Электрон неисчерпаем,
Хватит, милые, на всех.

Т. Шаов

15.1. Общая характеристика и классификация

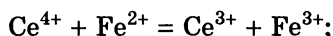
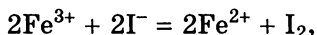
Окислительно-восстановительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Те методы, в которых титрантами являются окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 и др.), называются *оксидиметрическими*, а те, в которых в качестве титрантов используют восстановители (аскорбиновую кислоту, гидразин, гидрохинон и др.), — *редуктометрическими*. Оксидиметрические методы используются, особенно в фармацевтическом анализе, значительно чаще, чем редуктометрические. Недостатком применения сильных восстановителей в качестве титрантов является то, что их стандартные растворы необходимо защищать от кислорода воздуха, а титрование проводить в атмосфере инертного газа. Деление методов окислительно-восстановительного титрования на оксидиметрию и редуктометрию, в принципе, условно, так как в рамках одного и того же метода в качестве титрантов могут применяться как окислители, так и восстановители. Например, в перманганатометрии титрантами являются KMnO_4 и щавелевая кислота или соль Мора, а в иодометрии — иод и тиосульфат натрия.

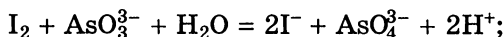
Вещества, используемые в качестве титрантов в окислительно-восстановительном титровании, должны быть достаточно сильными окислителями и восстановителями, а величина ЭДС соответствующей реакции — такой, чтобы взаимодействие между определяемым веществом и титрантом протекало количественно (см. 14.2.3). Как и в случае других титриметрических методов анализа, титрант должен реагировать только с определяемым веществом, причем реакция между ними должна протекать стехиометрично. Реакция, используемая в прямом титровании, должна протекать с приемлемой скоростью и, кроме того, должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования. В окислительно-восстановительном титровании используют все способы титрования, перечисленные в § 8.2.

В результате окислительно-восстановительных реакций может измениться кислотность среды. В зависимости от этого различают три типа окислительно-восстановительных процессов:

□ процессы, при которых кислотность среды не изменяется:



□ процессы, при которых кислотность среды увеличивается:



□ процессы, при которых кислотность среды уменьшается:



Изменение кислотности среды необходимо учитывать при окислительно-восстановительном титровании. Для смещения равновесия в нужную сторону выделяющиеся ионы H^+ или OH^- связывают посредством добавления соответствующих реагентов.

Методы окислительно-восстановительного титрования имеют большее распространение в фармацевтическом анализе, чем методы комплексометрического или осадительного титрования. В табл. 15.1 перечислены наиболее часто используемые для определения лекарственных веществ методы, которые будут подробно рассмотрены в данной главе.

Таблица 15.1

Важнейшие методы окислительно-восстановительного титрования

Метод	Титрант	$f_{\text{экв}}^*$	Реакции	E^0 , В
Иодометрия	$[\text{I}_3]^-$	1/2	$[\text{I}_3]^- + 2\bar{e} = 3\text{I}^-$	0,545
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$	
Хлориодометрия	ICl	1/2	$\text{ICl} + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{Cl}^-$	0,79
Иодатометрия	KIO_3	1/2	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,08
		1/4	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 6\bar{e} = \text{ICl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,23
Броматометрия	KBrO_3	1/6	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
			$\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
Нитритометрия	NaNO_2	1	$\text{ArNH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{ArN}=\text{N}]\text{Cl} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	
Перманганатометрия	KMnO_4	1/5	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1/6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Цериметрия	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$	1,44

* Стандартные растворы титрантов для окислительно-восстановительного титрования обычно готовят с учетом факторов эквивалентности, приведенных в данной таблице, например 0,1 М 1/5 KMnO_4 или 0,1 М 1/6 KBrO_3 . В Государственной фармакопее РБ, введенной в действие с 2007 г., используются обычные молярные концентрации веществ: 0,02 М KMnO_4 , 0,0167 М KBrO_3 и т.д.

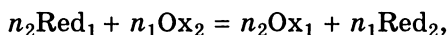
Определяемое вещество может находиться в анализируемом объекте в различных степенях окисления, например Fe^{2+} и Fe^{3+} или As(III) и As(V) . Перед проведением титрования его необходимо довести до некоторой определенной степени окисления, которая и будет реагировать с применяемым титрантом. Для этого образец обрабатывают реагентом, который является более сильным восстановителем или окислителем, чем определяемое вещество, и который затем можно будет легко удалить из раствора. В качестве реагентов-восстановителей используют различные металлы (цинк, кадмий и др.) и их амальгамы, а также гидразин, сероводород и т. д. Часто восстановление проводят в *редукторе Джонса*, представляющем собой стеклянную трубку, заполненную кусочками амальгмированного цинка или кадмия, через которую медленно пропускают анализируемый раствор. В результате получают восстановленную форму определяемого металла, которую затем титруют раствором подходящего окислителя.

В качестве реагентов, служащих для предварительного окисления определяемых веществ, используют пероксид водорода, персульфат аммония и некоторые другие вещества.

15.2. Кривые титрования

Кривая титрования в случае окислительно-восстановительного титрования представляет собой зависимость электродного потенциала системы от степени оттитрованности.

Пусть при титровании протекает химическая реакция



в которой Red_1 — определяемое вещество, Ox_2 — титрант.

Изменение электродных потенциалов полуреакций с участием определяемого вещества и титранта в процессе титрования может быть описано, соответственно, следующими уравнениями:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}; \quad (15.1)$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}. \quad (15.2)$$

В процессе титрования после добавления каждой очередной порции титранта в системе будет устанавливаться химическое равновесие. Как было показано в предыдущей главе, если система находится в состоянии равновесия, то $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$. Такая величина электродного потенциала, которую, кстати, можно определить экспериментально, и называется потенциалом системы.

Величину электродного потенциала системы для любой точки кривой титрования можно рассчитать как по уравнению (15.1), так и по уравнению (15.2). Более просто рассчитывается потенциал для того вещества, которое в данных условиях находится в избытке: до точки эквивалентности — это титруемое вещество, после нее — титрант.

В качестве конкретного примера рассмотрим титрование раствора $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{4+} , протекающее в 1 М H_2SO_4 . Величины формальных потенциалов для $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в данных условиях равны соответственно +0,68 и +1,44 В.

Для расчета электродного потенциала до точки эквивалентности мы будем использовать полуреакцию с участием определяемого вещества. В исходный момент, до начала титрования, величина электродного потенциала системы является неопределенной. Концентрация ионов Fe^{3+} в исходный момент времени не равна нулю, но точная ее величина неизвестна. Некоторое количество ионов Fe^{3+} может содержаться в исходном образце титруемого вещества. Эти ионы могут образовываться также в результате взаимодействия Fe^{2+} с кислородом воздуха или серной кислотой. Поскольку концентрация окисленной формы определяемого вещества, если само оно является восстановителем, либо, напротив, его восстановленной формы, если определяемое вещество — окислитель, в нулевой точке неизвестна, кривые окислительно-восстановительного титрования начинают строить с некоторого ненулевого значения f .

Величину электродного потенциала системы до достижения точки эквивалентности можно рассчитать следующим образом:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}. \quad (15.3)$$

После достижения точки эквивалентности в избытке оказываются ионы Ce^{4+} , поэтому для расчета величины электродного

потенциала удобно использовать полуреакцию с участием титранта. Поскольку концентрацию ионов Ce^{3+} по достижении точки эквивалентности можно считать постоянной, уравнение для расчета электродного потенциала системы будет иметь такой вид:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg(f - 1). \quad (15.4)$$

В точке эквивалентности ни одно из реагирующих веществ не находится в избытке, поэтому обе полуреакции с точки зрения их использования для расчета величины электродного потенциала системы оказываются равноценными. Уравнения (15.1) и (15.2) для точки эквивалентности будут выглядеть следующим образом:

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]},$$

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}.$$

Умножим каждое из этих уравнений на соответствующее число электронов и сложим полученные выражения. Сумма окажется такой:

$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}. \quad (15.5)$$

В точке эквивалентности

$$[\text{Red}_1] = \frac{n_2}{n_1} [\text{Ox}_2], \quad [\text{Red}_2] = \frac{n_1}{n_2} [\text{Ox}_1],$$

следовательно,

$$\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{\frac{n_2}{n_1} [\text{Ox}_2] \cdot \frac{n_1}{n_2} [\text{Ox}_1]} = 1. \quad (15.6)$$

Из уравнений (15.5) и (15.6) следует, что величина электродного потенциала системы в точке эквивалентности равна средне-

взвешенному значению формальных потенциалов титранта и определяемого вещества:

$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'}}{n_1 + n_2}. \quad (15.7)$$

В частности, для рассматриваемого случая титрования ионов Fe^{2+} ионами Ce^{4+} , в котором $n_1 = n_2 = 1$, величина электродного потенциала системы в точке эквивалентности равна среднему арифметическому формальных потенциалов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

$$E = \frac{1}{2} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'}). \quad (15.8)$$

Точка эквивалентности в рассматриваемом случае титрования находится в середине скачка титрования. Если число электронов, принимающих участие в обеих полуреакциях, неодинаково, то величина потенциала системы в точке эквивалентности, согласно уравнению (15.7), будет ближе к величине стандартного потенциала той полуреакции, в которой участвует больше электронов.

Формула (15.7) не является универсальной и подходит лишь для тех случаев, если в полуреакциях не принимают участие ионы H_3O^+ (либо их концентрация считается равной 1 моль/л) и не изменяется число частиц, являющихся окислителями или восстановителями. Так, в случае протекания реакции

$$n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2 + m \text{H}^+ = n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2,$$

$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - m \cdot 0,059 \text{ pH}}{n_1 + n_2}.$$

Например, при титровании Fe^{2+} раствором KMnO_4 величина потенциала системы в точке эквивалентности составит:

$$E_{\text{т.э}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} - 8 \cdot 0,059 \text{ pH}}{6}.$$

При титровании Fe^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ расчетная формула приобретает еще более сложный вид, поскольку в реакции не только принимают участие ионы H_3O^+ , но и количество частиц

$\text{Red}_2 (\text{Cr}^{3+})$ в 2 раза больше количества частиц $\text{Ox}_2 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$. Формула для расчета электродного потенциала в точке эквивалентности в данном случае выглядит следующим образом:

$$E_{\text{т.э}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - 14 \cdot 0,059 \text{ рН} - 0,059 \lg(2 \cdot [\text{Cr}^{3+}])}{7}$$

Формулы для расчета электродного потенциала системы в различных точках кривой титрования и рассчитанные по ним значения E при титровании $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М Fe}^{2+}$ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствором Ce^{4+} приведены в табл. 15.2. Сама кривая титрования показана на рис. 15.1.

Таблица 15.2

Расчеты для построения кривой титрования
 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М Fe}^{2+}$ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствором Ce^{4+} в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$

f	Расчетная формула	$E, \text{ В}$
0,10	$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}$	0,62
0,50	Аналогично	0,68
0,90	Аналогично	0,74
0,99	Аналогично	0,80
0,999	Аналогично	0,86
1,00	$E = 1/2 (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'})$	1,06
1,001	$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} + 0,059 \lg(f-1)$	1,26
1,01	Аналогично	1,32
1,10	Аналогично	1,38
1,50	Аналогично	1,42

Величина скачка титрования при окислительно-восстановительном титровании зависит от разности стандартных (формальных) потенциалов окислителя и восстановителя. Все факторы, влияющие на значения этих потенциалов (см. гл. 14), оказывают влияние и на величину скачка титрования. Если в реакции, протекающей при титровании, принимают участие протоны, то ход кривой титрования зависит от рН. На примере окислительно-

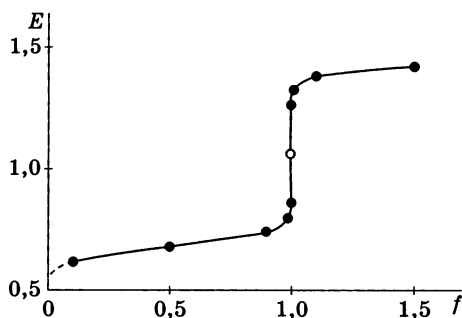


Рис. 15.1. Кривая титрования $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{4+} в 1 М H_2SO_4

восстановительной реакции ионов Ce^{4+} и Fe^{2+} можно показать влияние комплексообразующих реагентов на величину скачка титрования. В частности, при титровании соли Fe^{2+} раствором сульфата церия (IV) в присутствии H_3PO_4 ионы Fe^{3+} образуют фосфатные комплексы, что приводит к уменьшению электродного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При этом точка эквивалентности смещается в сторону меньших значений потенциалов, а величина скачка титрования увеличивается.

В отличие от других видов титрования, рассмотренных в предыдущих главах, внешний вид кривой окислительного титрования практически не зависит от концентрации титруемого вещества и титранта, если только при титровании не изменяется число частиц, как, например, при титровании дихроматом, а также если раствор не оказывается разбавленным настолько сильно, что протекающую реакцию уже нельзя считать количественной.

15.3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования обнаруживают визуально либо с помощью различных инструментальных методов, например потенциометрически.

Визуальное обнаружение конечной точки титрования может быть проведено по изменению окраски непосредственно одного

из участников протекающей при титровании химической реакции либо с помощью индикаторов. Например, в перманганатометрическом титровании критерием достижения конечной точки обычно служит появление розовой окраски при добавлении к титруемому раствору очередной капли раствора KMnO_4 .

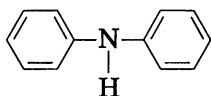
Индикаторы, используемые для обнаружения конечной точки окислительно-восстановительного титрования, могут быть специфическими либо окислительно-восстановительными. Специфические индикаторы реагируют на изменение концентрации одного из участников химической реакции, протекающей при титровании. Например, крахмал является индикатором на $[\text{I}_2]$, SCN^- — на Fe^{3+} и т.д.

Окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в точке эквивалентности либо вблизи нее. Такие индикаторы реагируют на изменение не концентрации определенного вещества, а потенциала системы.

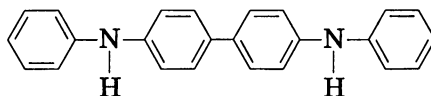
Окислительно-восстановительные индикаторы бывают обратимыми и необратимыми. Примером необратимого индикатора может служить метиловый оранжевый, используемый для обнаружения конечной точки броматометрического титрования. Типичным обратимым окислительно-восстановительным индикатором является ферроин.

Большинство известных окислительно-восстановительных индикаторов представляют собой органические соединения (неорганическим индикатором является, например, кремниймолибденовая кислота $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$) либо комплексы катионов металлов с хелатообразующими органическими лигандами. Наиболее часто применяются такие окислительно-восстановительные индикаторы, как дифениламин и его различные производные, а также хелатные комплексы железа с фенантролином или с замещенными фенантролинами.

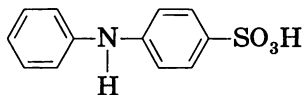
Ниже приведены структурные формулы некоторых окислительно-восстановительных индикаторов из группы дифениламина:



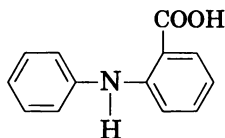
дифениламин



дифенилбензидин

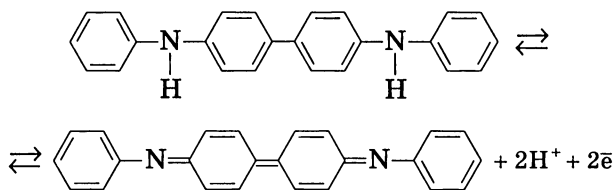
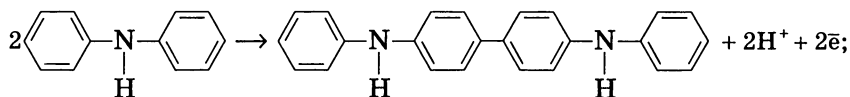


4-фениламинобензолсульфовая
кислота
(дифениламин-4-сульфоукислота)



2-фениламинобензолкарбоновая
кислота
(N-фенилантраниловая кислота)

Окисление дифениламина протекает в две стадии, первая из которых необратима и сопровождается образованием бесцветного дифенилбензидина, а вторая — обратима и приводит к образованию окрашенного продукта.



Дифениламин малорастворим в воде, поэтому для приготовления растворов этого реагента применяют концентрированную серную кислоту. Производные дифениламина (дифениламин-4-сульфоукислота, фенилантраниловая кислота), используемые в виде различных солей, хорошо растворимы в воде и более удобны для практического применения.

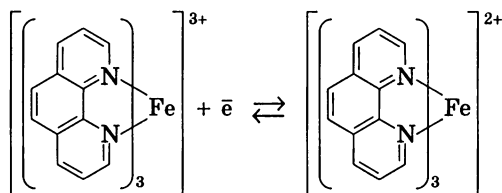
Дифениламин и его производные являются одноцветными индикаторами. Их окисленная форма окрашена (она имеет фиолетовый цвет с различными оттенками — в зависимости от специфики заместителей), восстановленная — бесцветна. В процессе восстановления индикаторов из группы дифениламина участвуют протоны, поэтому величина электродного потенциала у этих веществ зависит от pH. В табл. 15.3 приведены значения формальных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных индикаторов при pH = 0.

Таблица 15.3

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы

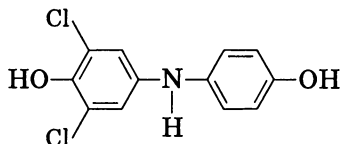
Индикатор	E° , В (рН=0)	Окраска	
		окисленная форма	восстановленная форма
Нейтральный красный	+0,240	Красная	Нет
Метиленовый синий	+0,532	Синяя	Нет
2,6-Дихлорфенолиндофенол	+0,668	Синяя	Нет
Вариаминовый синий	+0,71	Фиолетовая	Нет
Дифениламин	+0,76	Фиолетовая	Нет
Дифенилбензидин	+0,76	Фиолетовая	Нет
Дифениламин-4-сульфо кислота	+0,85	Синяя	Нет
N-Фенилантраниловая кислота	+1,00	Фиолетово-красная	Нет
Ферроин	+1,06	Бледно-голубая	Красная
5-Нитроферроин	+1,25	Бледно-голубая	Красная

Ферроин и 5-нитроферроин являются представителями окислительно-восстановительных индикаторов из группы хелатов катионов металлов с лигандами, содержащими α, α' -дииминогруппу. Ферроин — это комплекс катионов железа с фенантролином. Полу реакция с участием данного индикатора выглядит следующим образом:

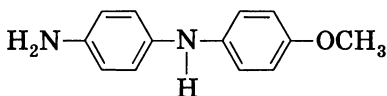


Ферроин — двухцветный индикатор, но интенсивность окраски различных его форм неодинакова: так, восстановленная форма имеет интенсивную красно-оранжевую окраску, окисленная — бледно-голубую. Ферроин и нитроферроин имеют большие величины электродных потенциалов (см. табл. 15.3), причем в отличие от дифениламина их окислительно-восстановительные свойства в значительно меньшей степени зависят от рН.

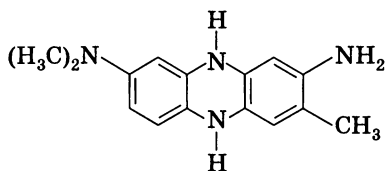
Среди окислительно-восстановительных индикаторов других классов отметим 2,6-дихлорфенолиндофенол, относящийся к группе индофенолов; вариаминовый синий; нейтральный красный, принадлежащий к группе азинов, и метиленовый синий, относящийся к тиазинам (обратите внимание на то, что в структуре всех этих индикаторов можно выделить фрагмент дифениламина).



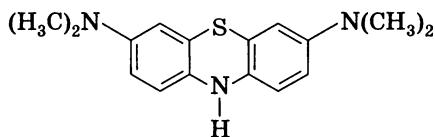
2,6-дихлорфенолиндофенол



вариаминовый синий



нейтральный красный



метиленовый синий

восстановленные (бесцветные) формы индикаторов

Все перечисленные соединения являются одноцветными индикаторами. Их окислительно-восстановительные свойства зависят от pH. В табл. 15.3 приведены значения формальных потенциалов данных индикаторов при pH = 0.

Как и в случае индикаторов других типов изменение окраски окислительно-восстановительных индикаторов происходит в некотором интервале определяемого с их помощью свойства системы, в данном случае электродного потенциала. Рассмотрим двухцветный индикатор, в полуреакцию с участием которого не входят протоны (либо их концентрация равна 1 моль/л). Согласно уравнению Нернста,

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Будем считать, что для того, чтобы изменение окраски было заметным, концентрация одной окрашенной формы должна стать

в 10 раз выше концентрации другой. Таким образом, переход окраски индикатора будет происходить в следующем диапазоне:

$$0,1 \leq \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \leq 10,$$

откуда

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^{0'} \pm \frac{0,059}{n}. \quad (15.9)$$

Так, изменение окраски одноэлектронного индикатора будет происходить в пределах 120 мВ, двухэлектронного — 60 мВ.

Формула (15.9) описывает идеальный случай, когда окраски различных форм индикатора имеют одинаковую интенсивность и одинаково воспринимаются глазом. В действительности это обычно не так. Например, переход окраски ферроина в 1 М H_2SO_4 происходит в интервале 1,08–1,20 В, тогда как величина формального потенциала данного индикатора при этих условиях равна 1,06 В. Это связано с тем, что восстановленная форма ферроина имеет значительно более интенсивную окраску, чем окисленная. Начало перехода окраски визуальное обнаруживается лишь тогда, когда концентрация окисленной формы более чем в 2 раза превысит концентрацию восстановленной формы.

В случае одноцветного окислительно-восстановительного индикатора (так же, как и в случае одноцветного кислотно-основного индикатора (см. 8.5.2)), переход окраски зависит от общей концентрации индикатора в растворе:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ind}} &= E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]_{\text{min}}}{[\text{Red}]} = E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]_{\text{min}}}{C_{\text{Ind}} - [\text{Ox}]_{\text{min}}} \approx \\ &\approx E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ox}]_{\text{min}} - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ind}}. \end{aligned}$$

Как и при других видах титрования, конечная точка титрования, обнаруживаемая с помощью индикатора, может в той или иной степени не совпадать с точкой эквивалентности, что приводит к возникновению систематической индикаторной погрешности. Принцип оценки величины такой погрешности при окисли-

тельно-восстановительном титровании заключается в сравнении потенциалов в точке эквивалентности и конечной точке титрования — с дальнейшим определением при помощи уравнения типа (15.3) или (15.4.) величины f для конечной точки титрования.

Пример 15.1. Определите вид и рассчитайте величину систематической индикаторной погрешности титрования раствора $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{4+} в 1 М H_2SO_4 , если конечную точку титрования обнаруживают с помощью: а) дифениламина; б) ферроина.

Решение

Как мы уже определили при построении кривой титрования, в точке эквивалентности величина электродного потенциала системы будет равна +1,06 В.

Величина потенциала, при которой заканчивают титрование с тем или иным окислительно-восстановительным индикатором, является во многом субъективной величиной и может различаться при проведении одного и того же анализа разными аналитиками. Будем считать, что в конечной точке титрования в присутствии дифениламина $E \approx +0,80$ В, а ферроина $\approx +1,15$ В (такие величины приблизительно соответствуют середине реального интервала перехода окраски индикатора, которая, как уже отмечалось выше, может не соответствовать величине формального потенциала индикатора). Следовательно, титрование с первым индикатором будет заканчиваться раньше точки эквивалентности, что приводит к появлению отрицательной систематической индикаторной погрешности. Титрование со вторым индикатором будет заканчиваться после точки эквивалентности, что сопровождается положительной систематической индикаторной погрешностью.

При $E = +0,80$ В величину f определим следующим образом:

$$0,68 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f} = 0,80,$$

т.е. $\frac{f}{1-f} = 100$, а значит, $f = 0,99$.

Следовательно, величина систематической индикаторной погрешности будет равна $-1,0$ %, что достаточно много.

При $E = +1,15$ В значение f будет таково:

$$1,44 + 0,059 \lg(f - 1) = 1,15,$$

т.е.

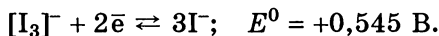
$$f - 1 \approx 1 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, величина систематической индикаторной погрешности составит всего лишь $+1 \cdot 10^{-3} \%$.

15.4. Иодометрическое титрование

Иодометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на определении количества иода, затраченного для полного протекания реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, либо выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.

В основе иодометрических определений лежит следующее равновесие:



Величина E^0 системы $[I_3]^-/3I^-$ относительно невелика, поэтому $[I_3]^-$ — это средней силы окислитель, а I^- — средней силы восстановитель. Таким образом, при иодометрических определениях могут быть использованы как окислительные свойства иода, так и восстановительные свойства иодид-иона. Все иодометрические определения можно разделить на два вида: титрование определяемого вещества иодом (прямое или обратное) и титрование иода, образовавшегося при взаимодействии определяемого вещества с KI. Первый вид определений иногда называют иодиметрическим, а второй — собственно иодометрическим.

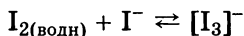
Иодометрическое титрование может быть использовано для определения широкого круга веществ различной химической природы. Оно достаточно часто применяется в фармацевтическом анализе, поэтому мы рассмотрим данный метод анализа более подробно, чем другие виды окислительно-восстановительного титрования.

Иодометрия — один из наиболее старых методов окислительно-восстановительного титрования. Иод был открыт в 1811 г. французским химиком и фармацевтом Б. Куртуа (1777–1838). Первую методику иодометрического определения хлорной извести, весьма «экзотическую» и не похожую на современную, предложил в 1826 г. французский ботаник Ж.Ж.Г. де ла Бийардьер (1755–1834). В 1840 г. А. Дюпаскье использовал для титриметрического определения сероводорода спиртовой раствор иода. Конечную точку для данного вида титрования предлагалось обнаруживать с помощью крахмала. В 1853 г. немецкий химик Р. Бунзен (1811–1899) предложил общий способ определения различных окислителей, основанный на их взаимодействии с HCl с образованием хлора, который затем пропускали через раствор KI, а выделившийся иод титровали стандартным раствором сернистой кислоты. В этом же году другой немецкий химик К.Г.Шварц (1824–1890) начал использовать для титрования иода вместо сернистой кислоты или сульфитов тиосульфат натрия.

15.4.1. Титранты и стандартные вещества

В качестве титрантов в иодометрическом титровании используют иод (трийодид) и тиосульфат натрия.

Растворимость I_2 в воде при 20 °C составляет примерно $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (или 0,03 %). В присутствии KI за счет протекания реакции



растворимость иода в воде заметно увеличивается. Содержание молекулярного иода в полученном растворе оказывается значительно меньшим по сравнению с $[I_3]^-$, поэтому такой раствор следовало бы называть раствором трийодида. Однако поскольку I_2 и $[I_3]^-$ ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях практически одинаково, раствор, полученный при растворении I_2 в присутствии KI, по традиции называют раствором иода.

Стандартный раствор иода может быть первичным или вторичным. Образец иода, используемый для получения первичного стандартного раствора, подвергают дополнительной очистке: его вначале растирают с KI (для удаления хлора и брома) и CaO (для удаления воды), а затем подвергают возгонке. Очищенный иод высушивают в течение суток в эксикаторе с использованием безводного $CaCl_2$.

Иод является летучим веществом, поэтому его нельзя взвешивать на аналитических весах, помещая непосредственно в бюкс

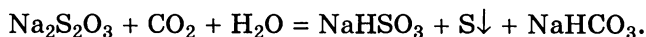
или на часовое стекло. Точную навеску иода берут следующим образом. Вначале в сосуде с пришлифованной пробкой в небольшом количестве воды растворяют KI. Этого вещества берут столько, чтобы его масса была примерно в 3 раза больше массы иода. Например, для приготовления 1 л 0,1 М I_2 необходимо взять около 35 г KI. Растворение KI в воде сопровождается поглощением теплоты, поэтому после приготовления раствора его необходимо оставить на некоторое время для того, чтобы его температура сравнялась с температурой окружающей среды, после чего массу сосуда измеряют на аналитических весах. На технических весах отвешивают приблизительную навеску иода, близкую по массе к рассчитанной, растворяют ее в приготовленном растворе KI и снова взвешивают сосуд с раствором. Массу иода, находящегося в сосуде, находят по разности между результатами двух взвешиваний. Затем содержимое сосуда количественно переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Если необходимо приготовить раствор иода с приблизительной концентрацией, то навеску иода, отвешенную с помощью технических весов, растворяют в небольшом количестве концентрированного раствора KI непосредственно в мерной колбе и затем доводят объем раствора водой до метки.

Если раствор иода готовится как вторичный стандартный раствор, то его необходимо подвергнуть стандартизации. Для этой цели могут быть использованы различные вещества. Классическим первичным стандартным веществом в данном случае является As_2O_3 , однако в фармацевтической практике раствор иода обычно стандартизируют с помощью стандартного раствора $Na_2S_2O_3$.

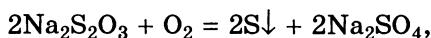
Основными процессами, ведущими к изменению концентрации $[I_3]^-$ в стандартном растворе, являются улетучивание иода и окисление I^- до I_2 кислородом воздуха. Последний ускоряется на свету и в присутствии катионов некоторых металлов. Стандартный раствор иода следует хранить в прохладном и защищенном от света месте в сосудах темного стекла с притертыми пробками. Кожуровые или резиновые пробки для укупорки сосудов использовать нельзя.

Еще одним титрантом, применяемым при иодометрическом титровании, является тиосульфат натрия. Для приготовления его стандартного раствора используют кристаллогидрат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Это вещество является неустойчивым. Во-первых, оно легко подвергается выветриванию, а во-вторых, взаимодействует в растворе с CO_2 :



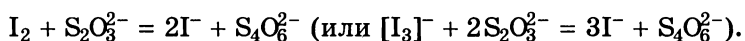
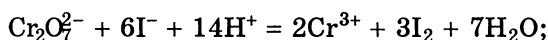
Кроме того, тиосульфат натрия может окисляться кислородом воздуха:



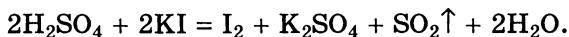
а также разлагаться тиобактериями. Вследствие выделения серы раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вначале мутнеет, а затем на дне сосуда появляется белый осадок.

Обзор свойств тиосульфата натрия позволяет заключить, что стандартный раствор этого вещества должен быть вторичным. Для его приготовления навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в свежeproкипяченной воде. Для увеличения pH в раствор добавляют немного безводного Na_2CO_3 (0,1 г на 1 л раствора). После приготовления раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выдерживают несколько суток в закрытом сосуде в защищенном от света месте, а затем подвергают стандартизации. Стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хранят в сосудах темного стекла с притертыми пробками в защищенном от света месте. Для предотвращения взаимодействия данного вещества с CO_2 сосуды защищают хлоркальциевыми трубками. Для того чтобы в растворе не развивались тиобактерии, к нему можно добавить небольшое количество антисептика: фенола, бензоата натрия, хлороформа и др.

Для стандартизации растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ либо стандартный раствор иода. Реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят способом титрования заместителя: при взаимодействии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с избытком KI образуется эквивалентное первому веществу количество I_2 , который затем титруют стандартизуемым раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

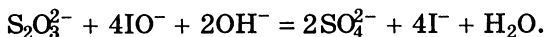
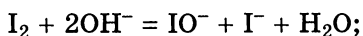


Первую из данных реакций проводят в кислой среде (H_2SO_4). Содержание кислоты должно быть умеренным, так как при низких ее концентрациях уменьшается величина электродного потенциала $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а при высоких — происходит окисление KI :



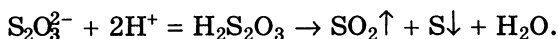
Для проведения реакции обычно берут 3–4-кратный избыток KI . Иодид-ионов должно хватить не только на реакцию с дихроматом калия, но и на растворение образующегося иода. Завершение взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KI требует некоторого времени, поэтому после смешивания реагентов колбу закрывают стеклом и оставляют в защищенном от света месте на 5–10 мин. После этого раствор разбавляют водой (для уменьшения его кислотности) и титруют выделившийся иод стандартизируемым раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Реакцию взаимодействия иода с тиосульфатом натрия проводят при pH 0–8. В щелочной среде иод превращается в иодид и гипоиодит, который окисляет тиосульфат не до тетратионата, как I_2 , а до сульфата:



С 1 моль I_2 взаимодействуют 2 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а с 1 моль NaIO , который образуется из 1 моль I_2 , — 0,25 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Таким образом, если титрование иода тиосульфатом натрия проводить в щелочной среде, то результаты определения концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе окажутся завышенными. Верхняя граница значений pH , допустимых для проведения реакции иода с тиосульфатом, зависит от концентрации взаимодействующих веществ. При взаимодействии $1 \cdot 10^{-1}$ М растворов pH должен быть меньше 7,6; при взаимодействии $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов — меньше 5.

В сильнокислой среде тиосульфат разрушается с образованием серы и диоксида серы:



Эта реакция протекает медленнее, чем реакция с иодом, поэтому титрование иода тиосульфатом натрия можно проводить

и при достаточно высокой кислотности раствора. Для предотвращения разрушения тиосульфата его раствор добавляют по каплям, причем реакционную смесь после добавления каждой порции титранта тщательно перемешивают.

15.4.2. Обнаружение конечной точки титрования

Конечную точку титрования в иодометрии обнаруживают по собственной окраске иода, по исчезновению или появлению окраски иодкрахмального комплекса либо инструментальными методами.

Предел обнаружения иода по собственной желто-оранжевой окраске равен приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л $1/2 I_2$ (или 7,5 мг иода в 1 л раствора). Конечную точку титрования по собственной окраске иода можно обнаруживать при работе с 0,02 М и более концентрированными растворами. Предел обнаружения иода можно понизить, если к раствору прибавить немного несмешивающегося с водой неполярного растворителя (CCl_4 , $CHCl_3$ и т.п.). Титрование в этом случае проводят в сосуде с притертой пробкой. После добавления каждой порции титранта содержимое колбы интенсивно встряхивают. Иод экстрагируется неполярным органическим растворителем и окрашивает его слой в фиолетовый цвет.

Специфическим индикатором, используемым в иодометрическом титровании, является крахмал, образующий с иодом соединение синего цвета. Предел обнаружения иода по его реакции с крахмалом в 25–50 раз ниже, чем по собственной окраске.

Как известно, крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов — амилозы (~ 20 %) и амилопектина (~ 80 %). Амилоза — неразветвленный полисахарид. Ее молекула состоит из остатков α -D-глюкопиранозы, соединенных друг с другом $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями. Молекула амилозы имеет форму спирали, в которой на каждый виток приходится 6–8 остатков глюкозы. Амилопектин имеет разветвленную структуру и значительно большую степень полимеризации, чем амилоза. Его молекула состоит из фрагментов амилозы, содержащих около 20–25 остатков глюкозы. Эти фрагменты связаны друг с другом $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -гликозидными связями. Амилоза при кипячении легко образует коллоидные растворы (поэтому ее называют «растворимым

крахмалом»). Амилопектин практически не растворяется в воде даже при длительном кипячении.

На практике обычно используют 1%-й раствор крахмала. Для того чтобы получить такой раствор, 1 г растворимого крахмала растирают с 5 мл холодной воды. Образовавшуюся кашицу медленно и при постоянном перемешивании вливают в 100 мл кипящей воды, после чего смесь кипятят в течение 2 мин. Для предотвращения развития микроорганизмов в раствор крахмала можно добавить немного HgI_2 . Добавление раствора крахмала к раствору иода должно сопровождаться появлением синей окраски. Появление фиолетовой или буровой окраски указывает на то, что крахмал гидролизовался и его раствор больше не может быть использован в качестве индикатора.

Появление синей окраски обусловлено взаимодействием иода с амилозой (рис. 15.2). Реакция между этими веществами требует обязательного присутствия иодид-ионов. Полииодиды, образующиеся при взаимодействии I_2 и I^- , проникают внутрь спирали амилозы, что приводит к появлению синей окраски ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$). В каналах амилозы иод находится преимущественно в виде $[\text{I}_5]^-$, однако там могут присутствовать и другие ионы: $[\text{I}_7]^-$, $[\text{I}_8]^{2-}$ и $[\text{I}_6]^{2-}$. Иод может взаимодействовать и с амилопектином, однако продукт

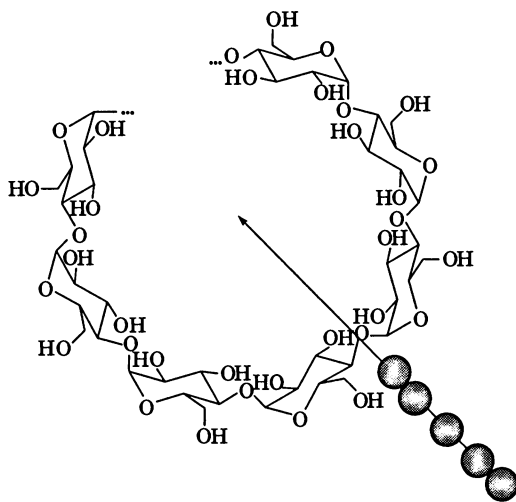


Рис. 15.2. Взаимодействие иода с амилозой

такой реакции окрашен не в синий, а в красный цвет. Окрашенные соединения образуются также при взаимодействии иода с поливиниловым спиртом, циклодекстринами, полиацетиленом и другими веществами, в структуре которых имеются каналы или полости.

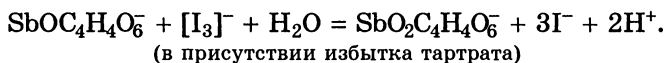
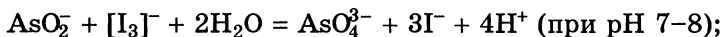
Чувствительность реакции иода с крахмалом уменьшается при нагревании раствора и добавлении к нему этанола. По мере нагревания раствора окраска иодкрахмального комплекса становится грязно-зеленой, а затем и вовсе исчезает. При нагревании до 40 °С чувствительность реакции иода с крахмалом уменьшается по сравнению с 15 °С в 5 раз, а при 80 °С — в 50 раз. Если содержание этанола в растворе составляет 50%, то синее окрашивание, обусловленное образованием иодкрахмального комплекса, не появляется. Вследствие гидролиза крахмал нельзя применять для обнаружения иода в сильноокислых растворах (см. § 15.6).

При использовании крахмала в качестве индикатора его следует добавлять к титруемому раствору с таким расчетом, чтобы время контакта крахмала с иодом было минимальным, поскольку длительный их контакт может привести к нежелательным последствиям: окислению крахмала иодом, коагуляции крахмала в присутствии иода или выпадению осадка иодкрахмального комплекса. Поэтому если в титруемом растворе содержится иод (определение избытка иода при обратном титровании или титрование иода, образовавшегося при окислении KI), то крахмал следует добавлять незадолго до достижения конечной точки титрования, когда окраска раствора станет бледно-желтой («соломенно-желтой»). Титрование в данном случае заканчивают при исчезновении синей окраски иодкрахмального комплекса. В случае прямого титрования раствором иода крахмал добавляют в начале титрования. О наступлении конечной точки титрования свидетельствует появление синей окраски соединения крахмала с иодом.

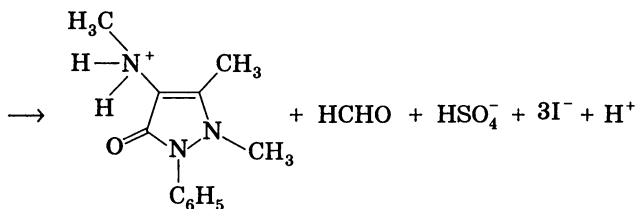
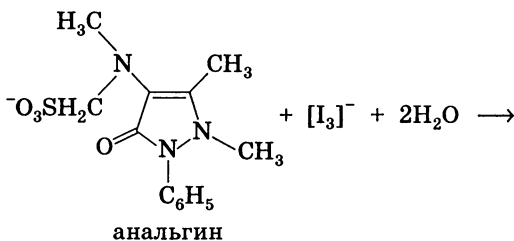
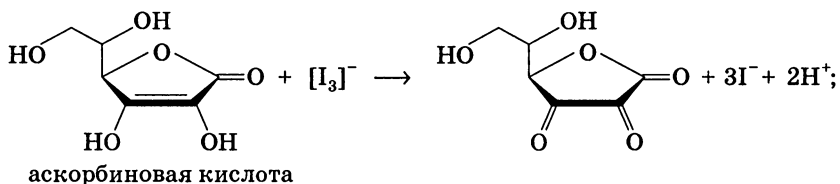
15.4.3. Способы иодометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе

Как уже было показано выше, иодометрическое титрование может быть основано на взаимодействии определяемого вещества с иодом (прямое или обратное титрование) либо на определении иода, полученного в результате реакции определяемого вещества с KI.

Прямое иодометрическое титрование. Данный метод используется для определения веществ, взаимодействие которых с иодом протекает стехиометрично и быстро. Так, этим способом можно определять, соединения As(III), например As_2O_3 ; Sb(III), например тартрат натрия-сурьмы; SO_2 , а также другие сильные восстановители:



Из органических веществ прямым иодометрическим титрованием могут быть определены, в частности, аскорбиновая кислота, метамизол-натрий (анальгин) и др.:



Определение аскорбиновой кислоты проводят в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (в щелочной среде ее окисление протекает более глубоко — с разрывом лактонного цикла). Продуктом окисления является дегидроаскорбиновая кислота.

Иодометрическое определение анальгина основано на окислении S (IV) до S (VI): оно проводится в кислой среде и в присутствии этанола (или при температуре не выше 10 °С).

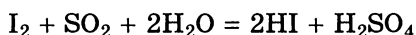
Пример 15.2. Пробу объемом 2,50 мл инъекционного раствора анальгина ($M = 351,36$ г/моль) поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довели 95% -м этанолом до метки. К 5,00 мл полученного раствора добавили 5 мл раствора HCl и провели титрование полученной смеси 0,0978 М $1/2I_2$. Рассчитайте концентрацию анальгина в анализируемом растворе (г/мл), если для титрования было использовано 7,25 мл титранта.

Решение

Как следует из приведенного выше уравнения реакции, $f_{\text{экв}}$ анальгина в реакции с иодом равен 1/2, поэтому массовая концентрация анальгина в растворе (титр раствора анальгина) составит:

$$\rho^* = \frac{7,25 \cdot 0,0978 \cdot 10^{-3} \cdot 351,36 \cdot 1/2 \cdot 50,0}{2,50 \cdot 5,00} = 0,498 \text{ г/мл.}$$

Определение воды методом Карла Фишера. Реакция взаимодействия иода с SO_2

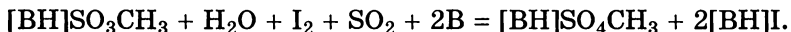
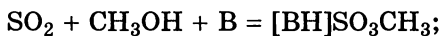


протекает только в присутствии воды, а потому может быть использована для ее определения. Методика определения небольших количеств гигроскопической и кристаллизационной воды, основанная на данной реакции, была предложена в 1935 г. немецким химиком Карлом Фишером (*Fischer*) (1901–1958). Следует отметить, что метод Карла Фишера иногда называют «акваметрией». Такое название не совсем удачно, так как методы окислительно-восстановительного титрования обычно называют в соответствии с применяемым титрантом.

Реактив Фишера представляет собой смесь растворов иода в безводном метаноле и оксида серы (IV) в безводном пиридине (либо два отдельных раствора). Суммарное уравнение реакции взаимодействия данного реактива с водой имеет следующий вид:



Данная реакция включает в себя две стадии. Вначале оксид серы (IV) взаимодействует с метанолом с образованием сложного эфира (метилгидросульфита), который нейтрализуется основанием. Затем соль метилгидросульфита окисляется иодом до соли метилгидросульфата в присутствии воды:



Для того чтобы реакции протекали стехиометрично, необходимо соблюдение двух условий: спирт должен полностью превратиться в алкилсульфит, а основание должно быть достаточно сильным, чтобы нейтрализовать кислоту, выделяющуюся в процессе реакции. Оптимальное значение pH для протекания реакции с участием иода и воды находится в пределах от 5 до 7. Вместо метанола может быть использован пропанол, *трет*-бутанол и другие высшие спирты, а также метил- или этилцеллозольв. В качестве основного компонента можно брать не только пиридин, но и имидазол (в последнее время это наиболее часто используемый реагент), этаноламин или ацетат натрия. Все указанные вещества растворяют в метаноле. Пиридин обладает рядом недостатков: в его присутствии титрование протекает медленно (по сравнению, например, с имидазолом), а кроме того, данное вещество токсично и обладает неприятным запахом.

Реактив Фишера готовится как вторичный стандартный раствор. Для его приготовления навеску иода растворяют в пиридине, добавляют безводный метанол и охлаждают. Затем через раствор пропускают оксид серы (IV) и разбавляют метанолом. Стандартизацию реактива Фишера проводят по навеске воды, раствору воды в метаноле, а также некоторым кристаллогидратам, например дигидрату тартрата натрия или тригидрату ацетата натрия.

Сам реактив Фишера имеет коричневую окраску. При взаимодействии с водой эта окраска переходит в бледно-желтую. Конечную точку титрования можно обнаружить по появлению коричневой окраски при добавлении лишней капли титранта либо с помощью электрохимических методов.

Пример 15.3. Для титрования навески массой 0,3030 г образца дигидрата цитрата натрия потребовалось 8,50 мл реактива Фишера,

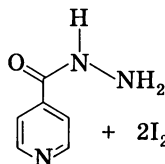
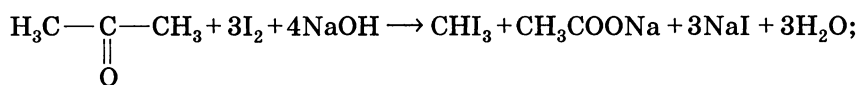
имеющего титр по воде $4,020 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Какая масса воды содержится в 1 г анализируемого образца?

Решение

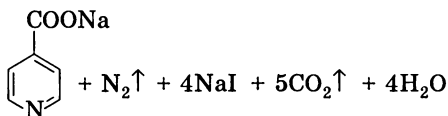
Искомую массу воды рассчитает так:

$$m = \frac{8,50 \cdot 4,020 \cdot 10^{-3}}{0,3030} = 0,113 \text{ г.}$$

Обратное иодометрическое титрование. Реакции окисления многих — особенно органических — веществ иодом протекают медленно, а потому не могут быть использованы для прямого титрования. Обратное иодометрическое титрование применяется для определения: альдегидов (формальдегида, хлоралгидрата, глюкозы и др.); веществ, вступающих в иодоформную реакцию, например ацетона; гидразидов, например противотуберкулезного лекарственного средства изониазида; семикарбазидов, например фурацилина; тиоэфиров, например аминокислоты метионина; а также пенициллина, антипирина, кофеина и других веществ. Иод является слабым окислителем, поэтому во многих случаях окисление определяемого вещества проводится в щелочной среде, причем окислителем является, собственно, не иод, а гипоиодит. После завершения реакции раствор подкисляют серной кислотой и лишь затем титруют избыток иода стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



изониазид



Пример 15.4. Навеску массой 0,1170 г образца глюкозы ($M = 180,16$ г/моль), растворили в воде. К полученному раствору добавили 25,00 мл 0,1005 М $1/2\text{I}_2$ и 10 мл раствора Na_2CO_3 . Через

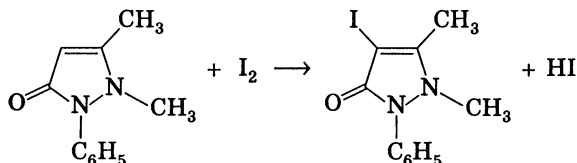
10 мин к раствору добавили необходимое количество серной кислоты. Для титрования иода, не вступившего в реакцию с глюкозой, потребовалось 14,30 мл 0,09850 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю глюкозы в образце.

Решение

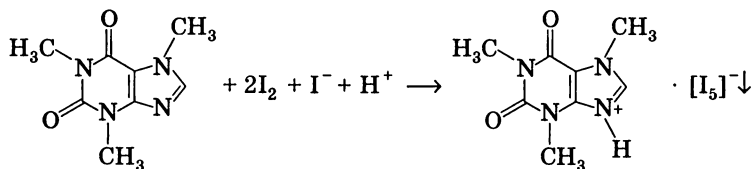
Глюкоза реагирует с иодом как обычный альдегид. Ее эквивалент в данной реакции равен половине молекулы, поэтому

$$\omega = \frac{(25,00 \cdot 0,1005 - 14,30 \cdot 0,09850) \cdot 10^{-3} \cdot 180,16 \cdot 1/2}{0,1170} \cdot 100 = 85,07 \%$$

В основе иодометрического титрования антипирина и кофеина лежит не обычное их окисление иодом, а другие процессы. Так, иодометрическое определение антипирина основано на реакции электрофильного замещения и проводится в слабокислой среде (ацетатный буферный раствор):



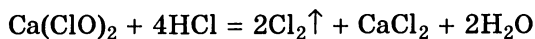
Кофеин и некоторые другие алкалоиды, а также различные органические вещества катионного характера при взаимодействии с иодом в присутствии иодид-ионов образуют малорастворимые полииодиды:



Методика иодометрического определения кофеина основана на его осаждении в сильноокислой среде в виде полииодида при добавлении взятого в заведомом избытке точного количества иода, удалении образовавшегося осадка (который может взаимодействовать с тиосульфатом натрия) и последующем титровании непрореагировавшего иода стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Титрование заместителя. Титрование иода, образовавшегося в результате взаимодействия вещества с KI, используется для определения различных окислителей (веществ, содержащих активный хлор; Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Cr(VI) ; MnO_4^- ; H_2O_2 и органических пероксидов и др.), а также избытка титранта-окислителя в броматометрии, дихроматометрии, цериметрии и других методах окислительно-восстановительного титрования. Окисление иодид-ионов до иода протекает медленно, поэтому прямое титрование перечисленных веществ раствором KI невозможно, а значит, приходится прибегать к титрованию заместителя. Из многочисленных случаев такого иодометрического титрования мы выберем для более подробного рассмотрения определение веществ, содержащих активный хлор, ионов Cu^{2+} , а также кислорода, растворенного в природных водах.

Активным хлором называется такой хлор, который выделяется в свободном виде при взаимодействии вещества с хлороводородной кислотой. Массовая доля (%) активного хлора в веществе равна массе Cl_2 , который образуется при взаимодействии 100 г вещества с избытком HCl. Например, при взаимодействии 100 г Ca(ClO)_2 с избытком HCl



выделяется 99,2 г Cl_2 , поэтому массовая доля активного хлора в химически чистом гипохлорите кальция составляет 99,2 %.

Чем больше активного хлора содержит вещество, тем выше его окислительная способность. Содержание активного хлора в том или ином веществе может быть и больше 100 % (например, у ClO_2 оно достигает 262,8 %), поскольку это вещество предоставляет для образования молекулы Cl_2 лишь один атом хлора, а источником второго атома хлора является HCl.

На практике активный хлор определяют как массу хлора, который способен выделить из раствора KI столько же иода, сколько и 100 г того или иного хлорсодержащего вещества. Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Титр 0,1000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по активному хлору равен $3,545 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Стандартизируют по содержанию активного хлора хлорную известь (содержание активного хлора не менее 32 %), хлорамин Б (25–29 %), пантоцид (не менее 50 %) и другие вещества.

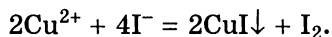
Пример 15.5. Навеску образца хлорной извести массой 2,155 г растерли с водой. Образовавшуюся однородную массу количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и довели водой до метки. К 25,00 мл полученного раствора добавили необходимые количества растворов KI и HCl и оттитровали выделившийся иод 0,1000 M Na₂S₂O₃. Рассчитайте массовую долю активного хлора в анализируемом образце, если для титрования было израсходовано 24,40 мл раствора тиосульфата натрия.

Решение

Основными компонентами, входящими в состав хлорной извести, являются смешанная кальциевая соль хлорноватистой и хлороводородной кислот, гидроксид кальция и вода. Соотношение данных веществ непостоянно и зависит от способов получения и условий хранения извести. Оценивать качество хлорной извести по какому-то конкретному компоненту и тем более определять содержание каждого компонента в отдельности не имеет никакого смысла. Поскольку основное назначение хлорной извести связано с ее дезинфицирующим действием, обусловленным окислительными свойствами, целесообразнее всего стандартизировать данное вещество по содержанию активного хлора:

$$\omega = \frac{24,40 \cdot 3,545 \cdot 10^{-3} \cdot 250,0}{25,00 \cdot 2,155} \cdot 100 = 40,14 \%$$

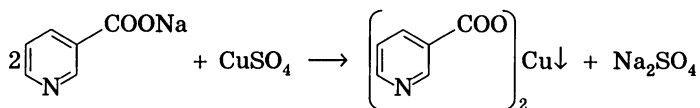
Иодометрическое определение ионов Cu²⁺ основано на реакции



Величина стандартного электродного потенциала для системы Cu²⁺/CuI↓ составляет +0,86 В, поэтому данная окислительно-восстановительная реакция возможна. Выделившийся иод затем титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Определение проводят при pH 2–4 (для предотвращения образования гидроксокомплексов меди) и в присутствии избытка иодид-ионов.

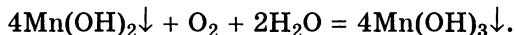
Иодометрическое титрование используется не только для определения содержания меди в различных объектах, но и для косвенного определения органических веществ, взаимодействующих с ионами Cu²⁺. Например, так можно определять никотиновую

кислоту (предварительно ее переводят в натриевую соль), образующую с ионами Cu^{2+} малорастворимую комплексную соль:

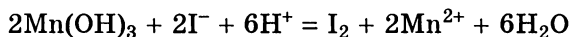


Избыток CuSO_4 определяют иодометрически.

Методика иодометрического определения кислорода, растворенного в природной воде, предложенная в 1888 г. венгерским химиком Лайошем Винклером (*Winkler*) (1838–1934), заключается в том, что к анализируемой пробе воды добавляют избыток MnCl_2 , NaI и NaOH . При этом образуется Mn(OH)_2 , который окисляется растворенным в воде кислородом до Mn(OH)_3 и MnO(OH)_2 :



Затем реакционную смесь подкисляют

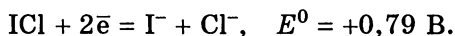
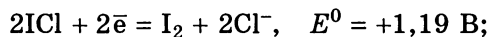


и титруют выделившийся иод стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

15.5. Хлориодометрическое титрование

Хлориодометрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа, при котором в качестве титранта используется монохлорид иода¹.

В зависимости от условий монохлорид иода может восстанавливаться до I^- или I_2 :

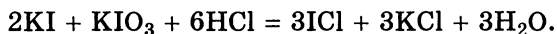


В фармацевтическом анализе обычно используют хлориодометрическое титрование, при котором продуктом восстановления ICl является I^- .

¹ Монохлорид иода был впервые использован для титриметрического определения Fe(II) и As_2O_3 в конце 1920-х гг. В 1940-х гг. хлориодометрическое титрование стало применяться в фармацевтическом анализе.

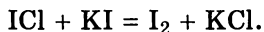
Хлориодометрическое титрование в целом похоже на иодометрическое. Хлорид иода является более сильным окислителем, чем иод, и к тому же более сильным электрофилом, что позволяет использовать его в качестве реагента в реакциях иодирования органических соединений. Растворы ICl более устойчивы, чем растворы $[\text{I}_3]^-$.

Монохлорид иода представляет собой ионное соединение и находится в растворе HCl в виде комплекса $\text{I}^+[\text{ICl}_2]^-$. Стандартный раствор ICl является вторичным. Это вещество получают окислением иодида калия иодатом калия в присутствии HCl :



В стеклянный сосуд с притертой пробкой помещают необходимые количества KI , KIO_3 , воды, концентрированной HCl и взбалтывают смесь до полного растворения образовавшегося иода. Для того чтобы убедиться, что в растворе не осталось избытка исходных реагентов, к нему прибавляют 10 мл хлороформа и взбалтывают. Если хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет, то к раствору по каплям добавляют 1% -й раствор KIO_3 до обесцвечивания. Если хлороформный слой, напротив, остается бесцветным, то к раствору прибавляют 1% -й раствор KI до появления слабо-розового окрашивания. После проведения указанных операций смеси дают некоторое время отстояться, после чего водную фазу переносят в мерную колбу и доводят водой до метки. Растворы ICl — при условии, что они содержат достаточное количество HCl , — довольно устойчивы. Их хранят в сосудах темного стекла в защищенном от света месте.

Стандартизацию раствора ICl обычно проводят способом иодометрического титрования заместителя (хотя могут быть использованы и другие приемы: титрование As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.д.). К стандартизируемому раствору добавляют избыток KI и оставляют в защищенном от света месте на 15 мин:

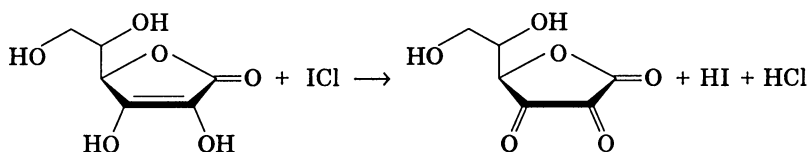


Выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Конечную точку хлориодометрического титрования обнаруживают с помощью различных электрохимических методов либо визуально: если в процессе титрования ICl восстанавливается

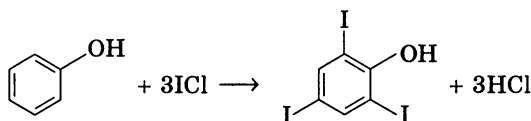
до I^- , то при появлении в растворе избытка титранта иодид-ионы окисляются монохлоридом иода до I_2 , который можно обнаружить по реакции с крахмалом или по появлению фиолетовой окраски слоя неполярного органического растворителя.

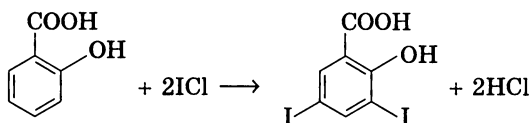
Хлоридометрическое титрование проводится в кислой, нейтральной или слабощелочной среде (но не в щелочной или сильнощелочной — из-за превращения I^+ в IO^-) и может быть прямым или обратным. В случае прямого титрования определяемое вещество титруют стандартным раствором ICl . Таким образом можно определять, например, аскорбиновую кислоту, а также $As(III)$, $Sb(III)$, $Sn(II)$ и т.д. В случае аскорбиновой кислоты имеем:



После того как вся аскорбиновая кислота, находящаяся в растворе, вступит в реакцию с титрантом, монохлорид иода начнет окислять иодид-ионы. При этом образуется I_2 , что приведет к появлению синей окраски иодкрахмального комплекса.

При обратном титровании к определяемому веществу добавляют точное количество взятого в заведомом избытке стандартного раствора ICl . После завершения реакции монохлорида иода с определяемым веществом (иногда для ускорения этого реакцию смесь нагревают) избыток ICl восстанавливают иодидом калия до I_2 , который титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$. Таким способом можно количественно определять, в частности, различные органические вещества, способные вступать в реакцию электрофильного замещения с I^+ : фенолы (фенол, тимол, резорцин, салициловая кислота), производные амида сульфаниловой кислоты, производные *n*-аминобензойной кислоты, гетероциклические соединения и т.п. Например, в случае определения фенола и салициловой кислоты протекают такие реакции:





Обратное хлориодометрическое титрование используется также для определения органических веществ, в молекулах которых имеются кратные связи и которые способны вступать в реакцию электрофильного присоединения. Подобная реакция положена, в частности, в основу определения иодного числа.

Иодным числом называют массу иода (г), присоединяющегося к 100 г органического вещества. Иодное число характеризует степень ненасыщенности органического соединения и часто используется для качественной характеристики различных жиров и масел. Например, иодное число масла какао находится в диапазоне 32–38, касторового масла — 82–88, персикового — 96–103, рыбьего жира — 150–175. Сущность методики определения иодного числа заключается в следующем. Вначале к исследуемому образцу органического соединения добавляют избыток раствора монохлорида иода. Через некоторое время, необходимое для завершения реакции иодирования, к реакционной смеси добавляют KI и выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

В контрольном опыте весь иод, входивший в состав монохлорида иода, переводится в I_2 и затем титруется раствором тиосульфата. Разность между количеством тиосульфата натрия, вступившим в реакцию с иодом в контрольном опыте и в присутствии определяемого вещества, соответствует количеству иода, израсходованному для иодирования органического соединения.

Пример 15.6. Навеску массой 0,1249 г образца касторового масла растворили в 3 мл диэтилового эфира. К полученному раствору добавили 25,0 мл раствора монохлорида иода. После взбалтывания полученной смеси в течение 1 мин к ней добавили 10 мл 10%-го раствора KI и 50 мл воды. Для титрования выделившегося иода потребовалось 16,50 мл 0,1000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте иодное число данного образца касторового масла, если в контрольном опыте для титрования выделившегося иода потребовалось 24,90 мл такого же раствора тиосульфата натрия.

Решение

С учетом того что одна формульная единица $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ взаимодействует с $1/2\text{I}_2$, иодное число (I) анализируемого образца органического вещества можно рассчитать по следующей формуле:

$$I = \frac{0,1000 \cdot (V_{\text{контр}} - V) \cdot 10^{-3} \cdot 126,9 \cdot 100}{g} = \frac{(V_{\text{контр}} - V) \cdot 0,01269 \cdot 100}{g}$$

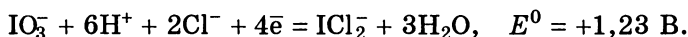
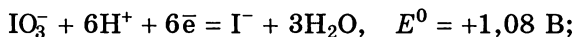
Для приведенных в рассматриваемом примере условий

$$I = \frac{(24,90 - 16,50) \cdot 0,01269 \cdot 100}{0,1249} = 85.$$

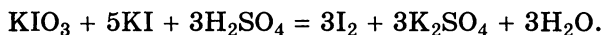
15.6. Иодатометрическое титрование

Иодатометрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа, при котором в качестве титранта используется KIO_3^1 .

В зависимости от условий проведения титрования иодат может восстанавливаться до различных продуктов: в кислой среде — до иодида, в 3–9 М HCl — до монохлорида иода:



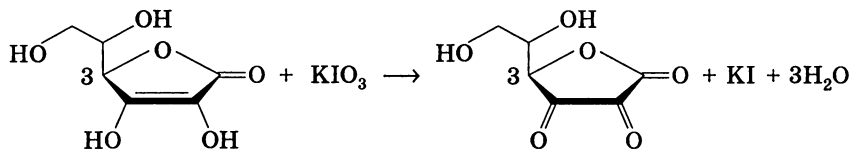
Иодат калия обладает всеми свойствами первичного стандартного вещества, поэтому стандартные растворы этого вещества можно готовить, используя точную навеску KIO_3 . При необходимости стандартизацию этих растворов проводят иодометрическим методом: точный объем стандартизируемого раствора подкисляют серной кислотой, добавляют избыток KI и оставляют на 10 мин в защищенном от света месте. Затем выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



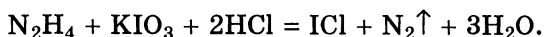
¹ Реакция между иодатом и иодидом калия, протекающая в кислой среде и сопровождающаяся образованием иода, была впервые описана А. Берте в 1846 г. В 1903 г. Л. Эндрюс предложил методику иодатометрического титрования, основанную на восстановлении иодата до монохлорида иода.

Способ обнаружения конечной точки иодатометрического титрования зависит от условий его проведения. Если иодатометрическое определение основано на восстановлении иодата до иодида и проводится в умеренно кислой среде, то после того как все определяемое вещество вступит в реакцию с титрантом, последний начинает взаимодействовать с иодид-ионами. Это сопровождается образованием иода, который можно обнаружить с помощью крахмала. Если иодатометрическое определение основано на восстановлении иодата до монохлорида иода, то оно проводится в очень кислой среде. Крахмал в таких условиях (вследствие его гидролиза) использовать нельзя. Конечную точку такого титрования обнаруживают следующим образом. К титруемому раствору добавляют хлороформ или другой неполярный растворитель и встряхивают полученную двухфазную систему после прибавления каждой порции титранта. До тех пор пока в растворе будет присутствовать определяемое вещество, большая часть иодата будет восстанавливаться до ICl , но некоторое количество — до I_2 . Слой органического растворителя будет окрашен при этом в фиолетовый цвет. Как только все определяемое вещество вступит в реакцию с иодатом и в растворе появится избыток титранта, I_2 окислится до ICl , а слой органического растворителя обесцветится.

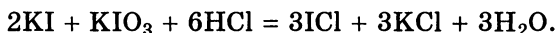
Иодатометрическое титрование, при котором иодат восстанавливается до иодида, используется в фармацевтическом анализе для определения аскорбиновой кислоты. Такое титрование проводят в умеренно кислой среде:



Иодатометрическое титрование при высоких концентрациях HCl , сопровождаемое восстановлением титранта до монохлорида иода, используется для определения гидразина и его производных. Кроме того, в большинстве фармакопей (ГФ РБ, Европейской, Британской, Фармакопее США и др.) такое титрование является основным методом количественного определения иодидов. Определение гидразина основано на следующей реакции:



В случае определения иодидов, например KI, протекает такая реакция:



Пример 15.7. Навеску массой 1,5000 г образца иодида калия растворили в воде, получив 100,0 мл раствора. К 20,00 мл этого раствора добавили 40 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Для титрования полученной смеси было израсходовано 18,00 мл 0,05000 М KIO₃ (обнаружение конечной точки титрования проводили по обесцвечиванию хлороформного слоя). Рассчитайте массовую долю KI ($M = 166,0$ г/моль) в образце.

Решение

Иодат калия, как следует из приведенного выше уравнения реакции, взаимодействует с иодидом калия в сильнокислой среде в молярном отношении 1:2. Для титрования был использован 0,05000 М KIO₃ (а не 1/6 KIO₃), следовательно, массовую долю KI в образце можно рассчитать так:

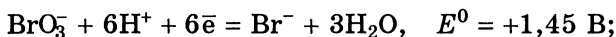
$$\omega = \frac{18,00 \cdot 0,05000 \cdot 10^{-3} \cdot 166,0 \cdot 2 \cdot 100,0}{20,00 \cdot 1,5000} \cdot 100 = 99,60 \%$$

15.7. Броматометрическое титрование

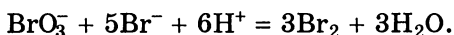
Броматометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта KBrO₃.

Броматометрические определения можно разделить на два вида:

1) определения, основанные на окислении определяемого вещества броматом в кислой среде; бромат-ион при этом восстанавливается до бромидов:

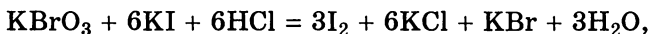


2) определения, основанные на взаимодействии определяемого вещества с бромом, получаемым в процессе реакции KBrO₃ с KBr в кислой среде:



Определения второго вида называют также *бромометрическими*¹.

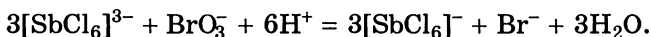
Стандартный раствор KBrO_3 обычно готовят растворением точной навески этого вещества в определенном объеме воды. В случае необходимости выпускаемый промышленностью KBrO_3 можно очистить перекристаллизацией из водного раствора; полученные кристаллы сушат при 150°C . Стандартизацию раствора KBrO_3 проводят иодометрически: вначале осуществляют реакцию KBrO_3 с KI :



а затем титруют выделившийся иод стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Стандартный раствор KBrO_3 устойчив при хранении.

Конечную точку при титровании раствором KBrO_3 (либо в случаях прямого бромометрического титрования) обнаруживают по появлению в растворе свободного брома. О выделении брома судят по появлению желтой окраски раствора, а также, что более чувствительно, по изменению окраски индикатора. В качестве индикаторов в броматометрии используют метиловый оранжевый, метиловый красный, необратимо окисляющиеся бромом с разрывом двойной связи между атомами азота и исчезновением окраски, а также хинолиновый желтый, α -нафтофлавон и др., окраска которых изменяется обратимо. Конечную точку титрования можно обнаруживать также потенциометрически или фотометрически. Если проводится обратное бромометрическое титрование, то после завершения реакции бромирования определяемого вещества к раствору добавляют избыток KI , а выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Прямое броматометрическое титрование может быть использовано для определения Sb(III) , As(III) , гидразина, аскорбиновой кислоты, щавелевой кислоты и др. Например, броматометрическое определение SbCl_3 проводится в сильнокислой среде (4 M HCl) и основано на следующей реакции:

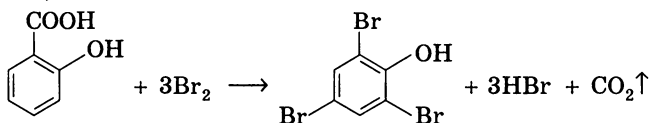


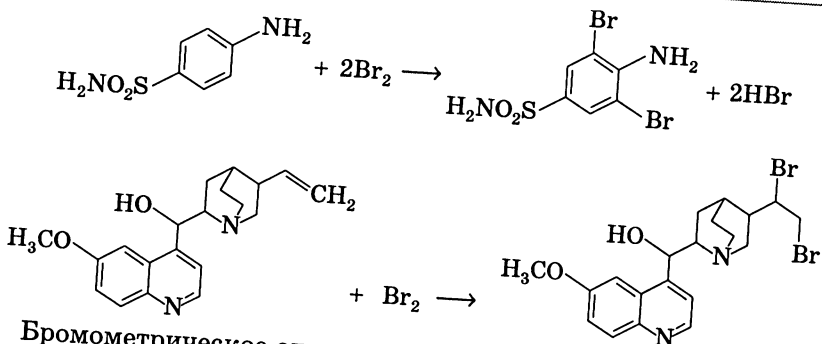
¹ Первая титриметрическая методика, основанная на окислении определяемого вещества (соединений мышьяка и сурьмы) броматом калия, была предложена в 1893 г. венгерским химиком И. Дьёри (*Györy*). Бромометрическое определение фенола было введено в практику химического анализа в 1876 г. В. Кюппешааром.

Бромид калия в титруемый раствор не добавляют, так как бромид-ионы образуются в результате восстановления титранта. После того как все определяемое вещество вступит в реакцию, избыточная порция титранта начнет взаимодействовать с бромид-ионами. При этом образуется Br_2 , что приводит к исчезновению окраски метилового оранжевого. Данный индикатор желательно добавлять к титруемому раствору незадолго до достижения конца титрования, а вблизи конечной точки титрование следует вести медленно. После того как исчезнет окраска метилового оранжевого, дальнейшее добавление титранта будет приводить к появлению окраски, связанной с выделением Br_2 .

При броматометрических определениях, как уже было показано выше, титрантом является Br_2 , образующийся в результате взаимодействия бромата и бромида калия в кислой среде. Такой подход намного удобнее, чем применение для титрования заранее приготовленного раствора Br_2 . Бром, как и йод, малорастворим в воде и сильно летуч. В отличие от того, что имело место в случае иода, добавление к раствору брома бромид-ионов проблему получения устойчивого раствора не решает.

Броматометрические определения ведут в присутствии избытка KBr , который добавляют в раствор определяемого вещества или титранта. Нейтральный раствор, содержащий KBrO_3 и KBr (бромид-броматная смесь), устойчив, поскольку данные вещества взаимодействуют друг с другом только в кислой среде. Иногда броматометрические определения основаны на окислении определяемого вещества (например, As(III) определяют именно таким способом), но чаще рассматриваемый вид титрования используется для определения органических веществ, вступающих в реакции электрофильного замещения (фенолов, ароматических аминов) или электрофильного присоединения (органических веществ, содержащих в молекуле кратные связи) с бромом. Ниже приведены уравнения реакций, протекающих при взаимодействии брома, соответственно, с салициловой кислотой, стрептоцидом и хинином (в § 5.2 описано взаимодействие брома с фенолом и тимолом):





Бромометрическое определение органических веществ может быть прямым или обратным. Чаще используют обратное титрование, однако, если взаимодействие вещества с бромом протекает с приемлемой скоростью, можно применять и прямое. Например, стрептоцид, хинин и др.

Пример 15.8. Навеску массой 0,0974 г образца салицилата натрия ($M = 160,1$ г/моль) растворили в 50 мл воды. К полученному раствору добавили 25,0 мл 0,0233 М KBrO_3 , 1 г KBr , 10 мл 2 М HCl и оставили смесь на 15 мин. После завершения реакции бромирования к реакционной смеси добавили 1 г KI и через 10 мин выделившийся иод оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, имеющим титр по иоду $2,45 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массовую долю салицилата натрия в образце, если для титрования иода было израсходовано 8,50 мл стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Решение

Вначале рассчитаем молярную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе:

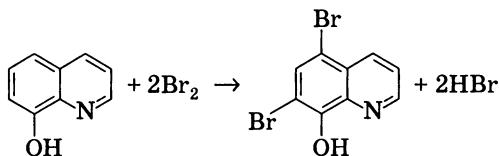
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{126,9} = 0,0193 \text{ моль/л.}$$

Одна молекула салициловой кислоты, как это следует из приведенного выше уравнения реакции, взаимодействует с 3 молекулами Br_2 . Поскольку это составляет 6 эквивалентов брома, фактор эквивалентности салициловой кислоты в реакции бромирования равен 1/6. Для дальнейших расчетов с использованием

эквивалентов 0,0233 М KBrO_3 удобно представить как 0,140 М $1/6 \text{KBrO}_3$. Таким образом, массовая доля салицилата натрия в образце составит:

$$\omega = \frac{(25,0 \cdot 0,140 - 8,50 \cdot 0,0193) \cdot 10^{-3} \cdot 160,1 \cdot 1/6}{0,0974} \cdot 100 = 91,5 \%$$

Бромометрическое титрование может быть использовано для косвенного определения некоторых металлов. Вначале определяемый ион осаждают в виде малорастворимого комплекса с соответствующим органическим лигандом, например Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} — в виде комплекса с 8-гидроксихинолином. При регулировании pH достигается высокая селективность осаждения, что позволяет определять, например, алюминий в присутствии магния, а железо — в присутствии свинца. Затем осадок отфильтровывают, растворяют в хлороводородной кислоте и определяют лиганд, вошедший в его состав, броматометрически:



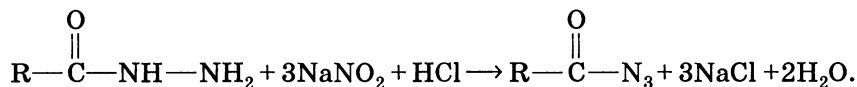
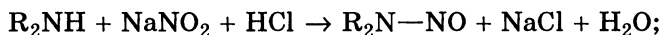
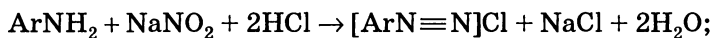
Задание 15.1. Рассчитайте фактор эквивалентности для ионов Mg^{2+} и Al^{3+} при таком их определении, если первый катион взаимодействует с 8-гидроксихинолином в молярном соотношении 1:2, а второй — 1:3.

15.8. Нитритометрическое титрование

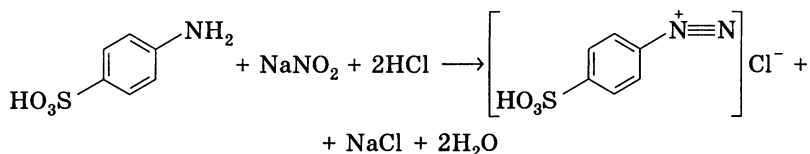
Нитритометрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта NaNO_2 .

В фармацевтическом анализе нитритометрическое титрование используется для количественного определения первичных ароматических аминов (а также ароматических нитросоединений после предварительного восстановления нитрогруппы до амино-

группы), вторичных ароматических аминов и гидразидов. В основе определения первичных ароматических аминов лежит реакция диазотирования, вторичных аминов — реакция образования N-нитропроизводных, а гидразидов — реакция образования азидов:

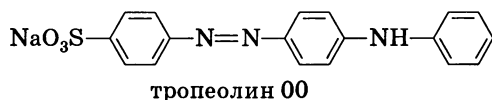


Стандартный раствор NaNO_2 является вторичным. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации обычно используют сульфаниловую кислоту, дважды перекристаллизованную из воды и высушенную при 120°C до достижения постоянной массы. Сульфаниловая кислота малорастворима в воде, поэтому вначале ее переводят в натриевую соль путем взаимодействия с NaHCO_3 . Затем к полученному раствору добавляют раствор HCl , KBr и титруют его стандартизируемым раствором NaNO_2 :



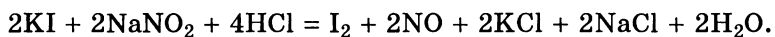
Стандартизацию раствора NaNO_2 можно проводить также с использованием стрептоцида, перекристаллизованного из горячей воды, либо перманганатометрически (см. § 15.9).

Конечную точку нитритометрического титрования определяют электрохимическими методами (например, потенциометрически) или визуально — с использованием внутреннего или внешнего индикатора. В качестве внутренних индикаторов применяют тропеолин 00 (или его смесь с метиленовым синим) и нейтральный красный:



В конечной точке титрования окраска тропеолина 00 из красной переходит в бледно-желтую или вообще исчезает. Если используется смешанный индикатор, состоящий из тропеолина 00 и метиленового синего, окраска которого в процессе титрования не изменяется, то в конечной точке титрования окраска индикатора из красно-фиолетовой превращается в голубую.

Внешним индикатором при нитритометрическом титровании служит полоска фильтровальной бумаги, пропитанная растворами KI и крахмала и затем высушенная (иодидкрахмальная бумага). Каплю титруемого раствора наносят на иодидкрахмальную бумагу с помощью стеклянной палочки. Титрование можно считать законченным, если капля титруемого раствора, взятая через 1 мин после добавления очередной порции титранта, вызывает (немедленно!) синее окрашивание бумаги. Такое окрашивание свидетельствует о появлении в титруемом растворе избытка NaNO_2 , который окисляет KI:



Образовавшийся иод затем взаимодействует с крахмалом.

Иодидкрахмальная бумага непригодна для обнаружения конечной точки титрования, если в растворе присутствуют ионы Fe^{3+} (металлическим железом часто пользуются при восстановлении нитросоединений до ароматических аминов).

Нитритометрическое титрование проводят в кислой среде (HCl). В случае определения первичных ароматических аминов используют катализатор (KBr). Взаимодействие NaNO_2 с титруемым органическим веществом требует времени, поэтому добавление титранта следует проводить медленно. Вначале титрант добавляют со скоростью 2 мл в минуту, а в конце титрования (примерно за 0,5 мл до достижения эквивалентного количества) — 1 капля в минуту. Титрование проводят при температуре 15–20 °C (в некоторых случаях при охлаждении до 0–5 °C). Выбор такого температурного интервала обусловлен тем, что при более высоких температурах может происходить разрушение образующихся продуктов реакции (солей диазония), а при более низких — уменьшение скорости и без того медленного взаимодействия титранта с определяемым веществом.

Нитритометрическое титрование является фармакопейным методом определения первичных ароматических аминов, например

сульфаниламидов или производных *n*-аминобензойной кислоты (бензокаина, прокаина). Нитритометрическому определению может предшествовать гидролиз определяемого вещества или восстановление нитрогруппы (см. § 5.2).

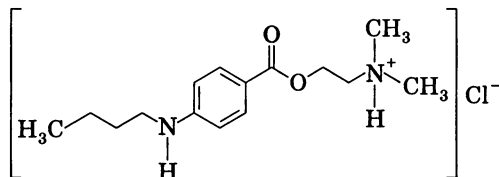
Пример 15.9. Навеску массой 0,4034 г порошка растертых таблеток, содержащих парааминосалицилат натрия, лекарственное средство, используемое при лечении туберкулеза, растворили в смеси воды и хлороводородной кислоты. К полученному раствору добавили 1 г KBr. Для титрования было израсходовано 11,50 мл 0,0977 М NaNO₂. Вычислите массу парааминосалицилата натрия ($M = 211,2$ г/моль) в пересчете на среднюю массу одной таблетки, если известно, что масса 20 таблеток составила 17,200 г.

Решение

В молекуле *n*-аминосалициловой кислоты имеется одна аминогруппа, а значит, это вещество взаимодействует с NaNO₂ в молярном соотношении 1:1, т.е.

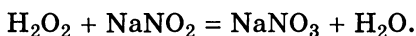
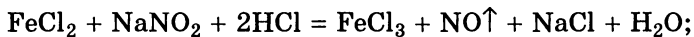
$$m = \frac{11,50 \cdot 0,0977 \cdot 10^{-3} \cdot 211,2 \cdot 17,200}{0,4034 \cdot 20} = 0,506 \text{ г.}$$

Кроме первичных ароматических аминов нитритометрически могут быть количественно определены вторичные ароматические амины (например, местный анестетик тетракаин) и гидразиды (например, изониазид — см. 15.4.3):



тетракаин

Нитритометрические определения могут быть также основаны на реакциях восстановления нитрит-иона до оксида азота (II) или, наоборот, окисления его до нитрат-иона, например:

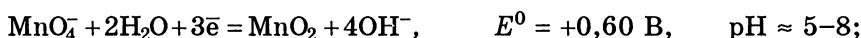


В основу нитритометрического определения фенолов (фенола, резорцина) может быть положена реакция нитрозирования. Однако широкого практического применения подобные методики не находят.

15.9. Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта KMnO_4 .

Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде, реже — в нейтральной. В щелочных растворах перманганатометрия позволяет определять органические вещества. Для создания кислой среды применяют серную кислоту, поскольку азотная кислота, в особенности содержащая оксиды азота, сама является сильным окислителем, а хлороводородная кислота, напротив, может окисляться титрантом:



Первую методику перманганатометрического титрования предложил в 1846 г. французский химик Ф. Маргеритт (*Margueritte*). Она предназначалась для определения железа. Исследуемый образец растворяли в HCl , восстанавливали Fe(III) до Fe(II) металлическим цинком и затем титровали раствором KMnO_4 . В 1862 г. К.Р. Фрезениус показал, что подобное титрование следует проводить в присутствии не HCl , а H_2SO_4 , что и делают до настоящего времени.

Стандартный раствор KMnO_4 является вторичным, его приготовление и стандартизация имеют ряд особенностей. Свежеприготовленный раствор KMnO_4 кипятят в течение 10 мин, а затем выдерживают несколько дней для того, чтобы завершились процессы окисления органических веществ, которые могут содержаться в воде (существуют и другие методики: например, раствор нагревают до кипения и выдерживают в горячем виде в течение 1 ч,

а затем — еще и при комнатной температуре в течение 12 ч). Образовавшийся осадок MnO_2 следует обязательно удалить, так как это вещество катализирует восстановление перманганат-иона. Диоксид марганца отфильтровывают с помощью стеклянного (но не бумажного!) фильтра.

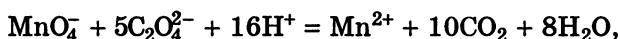
Перманганат калия — сильный окислитель и может окислять даже воду:



Такой процесс в обычных условиях протекает достаточно медленно, но ускоряется на свету, при нагревании, а также в присутствии Mn^{2+} и MnO_2 . Стандартные растворы KMnO_4 следует хранить в сосудах темного стекла с притертыми пробками. Концентрация KMnO_4 в растворе с течением времени постепенно уменьшается. Особенно неустойчивы разбавленные растворы KMnO_4 , поэтому, например, 0,02 М 1/5 KMnO_4 раствор про запас не готовят, а получают непосредственно перед применением путем разбавления более концентрированного, в частности, 0,1 М раствора. При длительном хранении раствора KMnO_4 на стенках сосуда может образовываться коричневый налет MnO_2 . Сосуды, стенки которых покрыты таким налетом, использовать для дальнейшего хранения раствора перманганата нельзя.

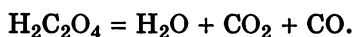
Стандартизацию растворов KMnO_4 проводят каждый раз перед применением. В качестве первичного стандартного вещества для стандартизации раствора KMnO_4 используют $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а также $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe , As_2O_3 и другие вещества. Оксалат натрия негигроскопичен, легко подвергается очистке, разрушается лишь при температуре выше 240 °С. Растворы оксалата натрия используют свежеприготовленными, так как данная соль разрушается на свету и частично разрушает стекло в результате образования оксалата кальция. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

Реакция взаимодействия между перманганат- и оксалат-ионами



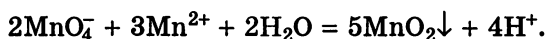
несмотря на большое значение ЭДС, протекает медленно, поэтому ее проводят при нагревании (около 70°С). Данная реакция

является автокаталитической — роль катализатора выполняют ионы Mn^{2+} , образующиеся в ходе реакции. Кипятить раствор нельзя, так как оксалаты и щавелевая кислота при этом разлагаются:



Вместо нагревания к раствору щавелевой кислоты можно добавить определенное количество горячей воды с таким расчетом, чтобы температура смеси стала равной приблизительно 60–80 °С.

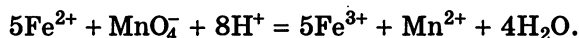
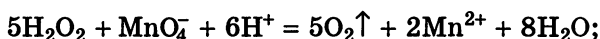
Индикаторы в перманганатометрическом титровании обычно не используют (если только используемые растворы не являются слишком разбавленными; исходная концентрация перманганата должна быть не меньше 0,02 М 1/5 KMnO_4). Конечную точку титрования обнаруживают по появлению или исчезновению окраски KMnO_4 . Появившаяся в конечной точке титрования розовая окраска может затем исчезнуть в результате протекания такой реакции:



При титровании разбавленными растворами KMnO_4 применяют окислительно-восстановительные индикаторы (ферроин, дифениламин-4-сульфокислоту и др.).

При титровании раствором KMnO_4 используют бюретки со стеклянным краном. В бюретках с резиновыми трубками концентрация KMnO_4 изменяется вследствие окисления резины. Не рекомендуется оставлять KMnO_4 в бюретках на длительное время. Используемые в работе растворы KMnO_4 интенсивно окрашены, поэтому отсчеты показаний по шкале бюретки делают по верхнему мениску жидкости.

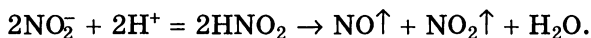
В перманганатометрии используют все приемы титрования: прямое, обратное, титрование заместителя и косвенное. При прямом титровании раствор определяемого вещества титруют стандартным раствором KMnO_4 , например:



При определении железа (II) изменение окраски раствора в конечной точке титрования наблюдается более отчетливо,

если к раствору добавить фосфорную кислоту, переводящую ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Обратное титрование используют, если реакция определяемого вещества с KMnO_4 протекает слишком медленно либо ее необходимо проводить в особых условиях и т.д. При обратном перманганатометрическом титровании к раствору определяемого вещества добавляют избыток стандартного раствора KMnO_4 , а после завершения реакции непрореагировавший KMnO_4 титруют стандартным раствором щавелевой кислоты или соли Мора либо определяют его иодометрически. Обратное перманганатометрическое титрование используется, например, при определении нитритов. Прямое перманганатометрическое титрование раствора нитрита стандартным раствором KMnO_4 невозможно (однако возможно реверсивное титрование), поскольку при добавлении серной кислоты к раствору титруемого вещества протекает реакция



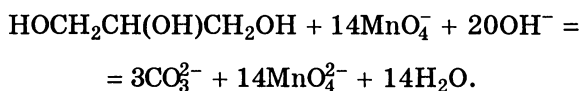
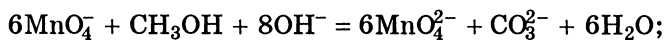
Поэтому к анализируемому раствору добавляют избыток стандартного раствора KMnO_4 и через некоторое время оставшийся KMnO_4 оттитровывают стандартным раствором соли Мора или щавелевой кислоты.

Титрование заместителя используют при определении сильных восстановителей, окисляющихся кислородом воздуха. Например, для определения ионов Cr^{2+} к анализируемому раствору вначале добавляют Fe^{3+} , а затем образовавшиеся ионы Fe^{2+} титруют стандартным раствором KMnO_4 .

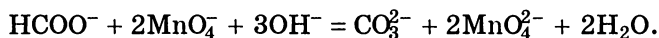
Косвенное перманганатометрическое титрование используется для определения ионов металлов, образующих малорастворимые оксалаты (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.). Вначале определяемый ион осаждают в виде оксалата, затем осадок отделяют, растворяют в растворе серной кислоты и титруют выделившуюся щавелевую кислоту стандартным раствором KMnO_4 (см. § 8.2).

Перманганатометрическое титрование (в отличие от, например, иодометрического) сравнительно редко используется для определения органических веществ — за исключением разве что щавелевой кислоты. Взаимодействие KMnO_4 с органическими веществами, особенно в кислой среде, протекает очень сложно,

медленно и затрагивает не какую-то определенную функциональную группу, а всю органическую молекулу в целом. Обычно перманганатометрическое определение органических веществ проводят в щелочной среде. В этих условиях органические вещества окисляются обычно до карбоната, а перманганат калия восстанавливается до манганата. Таким способом определяют спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и другие органические соединения, например:



Муравьиную кислоту можно определять перманганатометрически в присутствии уксусной кислоты, поскольку в щелочной среде перманганат калия окисляет только формиат-ионы:



Определение органических веществ проводят способом обратного титрования (прямое титрование невозможно, так как реакция протекает медленно, а образующийся манганат калия имеет интенсивную зеленую окраску). К анализируемому раствору добавляют щелочь и стандартный раствор KMnO_4 в избытке. После окончания реакции раствор подкисляют, а избыток KMnO_4 оттитровывают стандартным раствором соли Мора или щавелевой кислоты.

Перманганатометрическое титрование не находит широкого применения в фармацевтическом анализе. Это связано, во-первых, с малым числом возможных определяемых веществ (большинство лекарственных веществ имеют все-таки органическую природу, поэтому перманганатометрия — далеко не самый лучший способ их количественного определения) и, во-вторых, с неустойчивостью раствора KMnO_4 . Основными объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода.

Пример 15.11. Пробу объемом 10,00 мл водного раствора H_2O_2 разбавили водой до 100,0 мл. Для титрования 10,00 мл полученного раствора в присутствии H_2SO_4 потребовалось 24,50 мл

раствора KMnO_4 , титр которого по дигидрату щавелевой кислоты равен $6,400 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитайте массовую концентрацию H_2O_2 (г/л) в анализируемом растворе.

Решение

Вначале рассчитаем молярную концентрацию $1/5 \text{KMnO}_4$ в используемом стандартном растворе этого вещества. Эквивалент щавелевой кислоты при ее взаимодействии с перманганатом калия в кислой среде равен половине молекулы, следовательно:

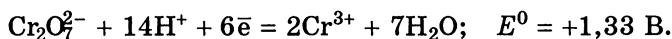
$$C(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{6,400 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{126,066 \cdot 1/2} = 0,1015 \text{ моль/л.}$$

Эквивалент H_2O_2 при его перманганатометрическом определении также равен половине молекулы:

$$\rho^*(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,1015 \cdot 24,50 \cdot 10^{-3} \cdot 34,01 \cdot 1/2 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3}} = 42,29 \text{ г/л.}$$

15.10. Дихроматометрическое титрование

Дихроматометрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

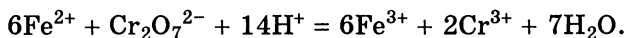


Этот метод имеет довольно давнюю историю. Дихромат калия был впервые предложен в качестве титранта для определения Fe^{2+} в 1851 г. одновременно Й. Шабусом (*Schabus*) и шотландским химиком Ф. Пенни (*Penny*) (1816–1869). На первых этапах существования дихроматометрии из-за отсутствия подходящих индикаторов обнаружение конечной точки титрования было весьма ненадежным. Например, при титровании Fe^{2+} для этого использовали капельную реакцию с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. С 1925 г. в качестве индикатора при дихроматометрическом определении железа начали использовать дифениламин. Это вещество было первым обратимым окислительно-восстановительным индикатором, введенным в практику химического анализа.

Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ является первичным и готовится с использованием точной навески. Он устойчив при хранении. В отличие от $KMnO_4$ дихромат калия не восстанавливается следами органических веществ и хлорид-ионов, содержащихся в воде. Для обнаружения конечной точки в дихроматометрическом титровании обычно используют окислительно-восстановительные индикаторы: дифениламин, N-фенилантралиловую кислоту, ферроин и др.

Дихроматометрическое титрование применяют для определения восстановителей, некоторых окислителей, а также ионов, образующих малорастворимые в воде хроматы или дихроматы. Как и перманганатометрическое титрование, дихроматометрия предназначена главным образом для определения неорганических веществ, а потому сравнительно редко применяются в фармацевтическом анализе.

При определении восстановителей раствор определяемого вещества подкисляют серной кислотой и титруют стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$; при этом дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+} :



Если реакция окисления протекает медленно, используют обратное титрование. Раствор определяемого вещества кипятят с избытком стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, а затем не вступивший в реакцию избыток титранта оттитровывают стандартным раствором Fe^{2+} (соли Мора). Подобное дихроматометрическое титрование используется, например, при определении химического потребления кислорода (ХПК) — величины, характеризующей содержание органических веществ в воде. *Химическим потреблением кислорода* называют массу кислорода (мг) или окислителя в пересчете на кислород, необходимого для полного окисления органических веществ, содержащихся в 1 л данного образца воды. ХПК имеет размерность мг/л. Для определения ХПК к пробе воды добавляют необходимое количество $HgSO_4$ (для связывания хлорид-ионов, которые также могут окисляться дихроматом калия), H_2SO_4 , Ag_2SO_4 (катализатор) и взятое в заведомом избытке точное количество стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. Применение катализатора способствует полному окислению трудноокисляемых веществ (уксусной кислоты, аминокислот). По-

лученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем раствор разбавляют водой и титруют непрореагировавший дихромат калия стандартным раствором Fe(II).

Дихроматометрическое титрование может быть использовано для определения некоторых необратимо восстанавливающихся окислителей, например нитратов или хлоратов. Вначале к раствору, содержащему определяемое вещество, добавляют избыток стандартного раствора Fe²⁺. После завершения реакции оставшееся количество Fe²⁺ оттитровывают стандартным раствором K₂Cr₂O₇.

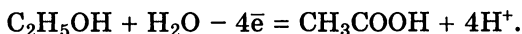
Дихроматометрическое титрование используется для определения некоторых ионов, как неорганических, так и органических, которые при взаимодействии с Cr₂O₇²⁻ образуют малорастворимые в воде хроматы или дихроматы. К раствору, содержащему определяемый катион, добавляют избыток стандартного раствора дихромата калия. Выпавший осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют оставшееся количество K₂Cr₂O₇ путем титрования стандартным раствором Fe²⁺ или иодометрически. Такой вариант дихроматометрического титрования используется, например, для определения метиленового синего, образующего малорастворимый дихромат.

В качестве примера применения дихроматометрического титрования в фармацевтическом анализе рассмотрим определение этанола, добавляемого в качестве стабилизатора к хлороформу.

Пример 15.11. В колбу с притертой пробкой поместили 25,0 мл 0,1020 М 1/6K₂Cr₂O₇ и 25 мл концентрированной HNO₃. К охлажденной смеси добавили 1,0 мл анализируемого образца хлороформа и оставили на 5 мин. Затем в колбу добавили необходимое количество воды и раствора KI — и через 5 мин оттитровали выделившийся иод 0,1010 М Na₂S₂O₃. Рассчитайте массовую долю этанола в анализируемом образце, если для титрования иода потребовалось 14,3 мл раствора Na₂S₂O₃. Плотность анализируемого образца хлороформа равна 1,48 г/мл.

Решение

При взаимодействии с K₂Cr₂O₇ в условиях данного дихроматометрического определения этанол окисляется до уксусной кислоты. Одна его молекула при этом отдает 4 электрона:



Следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ в реакции с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен $1/4$.

Масса этанола, содержащегося в анализируемой пробе хлороформа, составляет:

$$m = (0,1020 \cdot 25,0 - 0,1010 \cdot 14,3) \cdot 10^{-3} \cdot 46,07 \cdot 1/4 = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

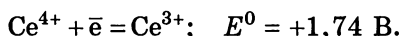
Следовательно, массовая доля этанола в образце такова:

$$\omega = \frac{1,27 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 1,48} \cdot 100 = 0,86 \text{ \%}.$$

15.11. Цериметрическое титрование

Цериметрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта соли церия (IV), обычно $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Первая методика цериметрического титрования была предложена в 1927 г. Д. Мартином.

В процессе цериметрического титрования происходит восстановление $\text{Ce}(\text{IV})$ до $\text{Ce}(\text{III})$:



Гидратированные ионы церия, особенно $\text{Ce}(\text{IV})$, обладают выраженными кислотными свойствами и образуют малорастворимые гидроксокомплексы, поэтому цериметрическое титрование проводится в сильнокислой среде. Стандартный электродный потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ зависит от природы кислоты, что связано с образованием комплексов: $[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[\text{CeCl}_6]^{2-}$. Формальные электродные потенциалы указанной пары в 1 М HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и HCl равны соответственно 1,70; 1,60; 1,44 и 1,28 В.

Обычно используют сернокислые растворы церия (IV), так как они более устойчивы. Растворы церия (IV) в азотной и хлорной кислотах при хранении менее устойчивы, потому что $\text{Ce}(\text{IV})$ в таких растворах является более сильным окислителем и вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие с водой.

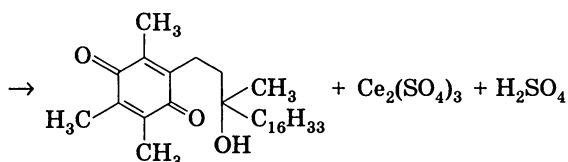
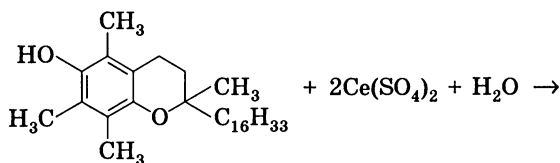
Данный процесс ускоряется на свету. Растворы церия (IV) в хлороводородной кислоте также недостаточно устойчивы, что обусловлено окислением хлорид-ионов церием (IV).

Стандартный раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ готовят из $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем растворения навески в 1 М серной кислоте. Стандартный раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ обычно является вторичным. Для его стандартизации используют $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, соль Мора, заместительное иодометрическое титрование и т.д.

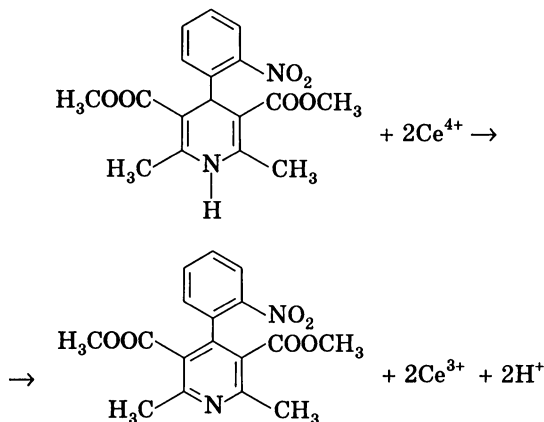
Восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} сопровождается изменением окраски раствора, поскольку гидратированный ион Ce^{4+} — желтый, а Ce^{3+} — бесцветный. Однако обнаружение конечной точки титрования по изменению окраски самого титранта недостаточно чувствительно и обычно для этой цели применяют окислительно-восстановительные индикаторы: дифениламин, ферроин, метиловый оранжевый и др.

Цериметрическое титрование используется для определения различных восстановителей — как неорганических, так и органических.

В отличие от процессов, происходящих при перманганатометрическом или дихроматометрическом титровании, окисление органических веществ ионами Ce^{4+} протекает более мягко и поэтому может быть использовано для определения конкретной функциональной группы. Например, цериметрическое титрование, основанное на окислении фенолов до хинонов, используется для определения витамина Е и викасола (водорастворимого аналога витамина К):



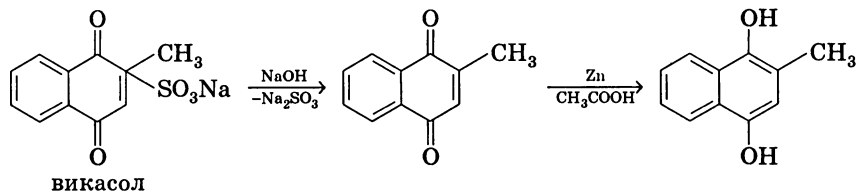
Методом цериметрического титрования определяют также лекарственное вещество нифедипин, являющееся производным 1,4-дигидропиридина:

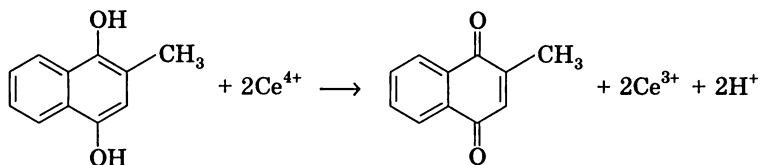


Пример 15.12. Навеску образца викасола ($M = 330,29$ г/моль) массой 0,3000 г растворили в воде, добавили 5 мл 1 М NaOH и провели трехкратную экстракцию продукта гидролиза викасола хлороформом. Хлороформный экстракт упарили досуха. Сухой остаток растворили в CH_3COOH , добавили 3 г цинковой пыли и оставили на 30 мин в темном месте для завершения реакции. Затем содержимое колбы отфильтровали в другую колбу. Фильтрат оттитровывали 0,0995 М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в присутствии индикатора феноantroлина. Рассчитайте массовую долю викасола в образце, если для титрования фильтрата было затрачено 17,90 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, а в контрольном опыте — 0,30 мл.

Решение

Описанная в данном примере методика определения викасола основана на следующих реакциях:

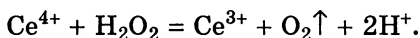




Как следует из приведенных выше уравнений реакций, $f_{\text{экв}}$ викасола при его цериметрическом определении равен $1/2$ (впрочем, это можно было бы определить и без написания полного уравнения реакции, если представить себе схему окисления любого абстрактного вещества, в молекуле которого содержатся два фенольных гидроксила, до соответствующего хинона). Таким образом,

$$\omega = \frac{0,0995 \cdot (17,90 - 0,30) \cdot 10^{-3} \cdot 330,29 \cdot 1/2}{0,3000} \cdot 100 = 96,4 \% .$$

Цериметрические определения могут быть прямыми или обратными. Прямым цериметрическим титрованием определяют Sb(III), Fe(II), As(III), Sn(II), H_2O_2 :



В случае обратного определения вторым стандартным раствором обычно является раствор Fe^{2+} . Известны методики цериметрического титрования, которые предполагают титрование заместителя. Таким способом определяют, например, сильные восстановители, легко окисляющиеся кислородом воздуха. Цериметрическое титрование может быть использовано и для определения некоторых окислителей, например персульфат-ионов. К исследуемому раствору вначале добавляют в заведомом избытке стандартный раствор Fe^{2+} , а затем оттитровывают избыток Fe^{2+} стандартным раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Заключение

В данном учебном пособии рассмотрены методы анализа, основанные на протекании различных химических реакций. Такие методы широко используются в фармацевтическом и химическом анализе. Так, аналитические реакции применяют для идентификации лекарственных веществ неорганической и органической природы, а титриметрические методы используют для количественного анализа фармацевтических субстанций и, реже, готовых лекарственных средств. Знание теоретических основ данных методов и умение проводить расчеты, связанные с различными равновесиями, не только позволяют выбирать оптимальные условия проведения анализа, но и обеспечивают более глубокое понимание химических свойств веществ и поэтому имеют большое значение при изучении специальных дисциплин.

Вместе с тем в настоящее время в аналитической практике широко используются различные инструментальные методы анализа. Так, идентификацию органических лекарственных веществ проводят главным образом методом спектроскопии в инфракрасной области спектра (ИК-спектроскопия), а количественный анализ готовых лекарственных средств — методами спектрофотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и др. Эти методы будут рассмотрены в следующей книге.

Список использованной литературы

1. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев; под ред. П.К. Агасяна. М. : Химия, 1972.

2. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев; под ред. П.К. Агасяна. М. : Химия, 1973.

3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. / пер. с англ.; под ред. Р. Кельнера [и др.]. М. : Мир ; ООО «Издательство АСТ», 2004.

4. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. М. : Химия, 1992.

5. Аноорганикум. В 2 т. / под ред. Л. Кольдица; пер. с нем. М. : Мир, 1984.

6. *Бек М.* Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал; пер. с англ. М. : Мир, 1989.

7. *Беликов В.Г.* Фармацевтическая химия. В 2 ч. : учеб. для вузов / В.Г. Беликов. Пятигорск : Пятигорская государственная фармацевтическая академия, 2003.

8. *Белл Р.* Протон в химии / Р. Белл; под ред. Р.Р. Догонадзе; пер. с англ. М. : Мир, 1977.

9. *Берка А.* Новые ред-окс-методы в аналитической химии / А. Берка, Я. Вултерин, Я. Зыка; под ред. А.И. Бусева; пер. с чешск. М. : Химия, 1968.

10. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок; под ред. А.И. Бусева, Н.В. Трофимова; пер. с англ. М. : Химия, 1984.

11. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии / М.И. Булатов. Л. : Химия, 1984.

12. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер; пер. с англ. М. : Мир, 1984.

13. *Васильев В.П.* Аналитическая химия : учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец. В 2 кн. / В.П. Васильев. М. : Дрофа, 2005.

14. *Волков В.А.* Выдающиеся химики мира : биографический справочник / В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова; под ред. В.И. Кузнецова. М. : Высш. шк., 1991.

15. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика : учеб. пособие для вузов / В.Е. Гмурман. М. : Высш. шк., 1999.

16. Государственная фармакопея Республики Беларусь. В 3 т. Т. 1. Общие методы контроля качества лекарственных средств / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении; под общ. ред. Г.В. Годовальникова. Минск : Минский государственный ПТК полиграфии, 2006.

17. Государственная фармакопея СССР. X изд. М. : Медицина, 1968.
18. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М. : Медицина, 1987. Вып. 1; 1990. Вып. 2.
19. *Гулевич А.Л.* Сложные химические равновесия / А.Л. Гулевич. Минск : БГУ, 2002.
20. *Гуляницкий А.* Реакции кислот и оснований в аналитической химии / А. Гуляницкий; пер. с польск. М. : Мир, 1975.
21. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В.И. Дворкин. М. : Химия, 2001.
22. *Денеш И.* Титрование в неводных средах / И. Денеш; под ред. И.П. Белецкой; пер. с англ. М. : Мир, 1971.
23. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель; пер. с нем. М. : Мир, 1994.
24. *Дятлова Н.М.* Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. М. : Химия, 1988.
25. *Ефремова Н.Ю.* Оценка неопределенности в измерениях : практ. пособие / Н.Ю. Ефремова. Минск : БелГИМ, 2003.
26. *Золотов Ю.А.* О химическом анализе и о том, что вокруг него / Ю.А. Золотов. М. : Наука, 2004.
27. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер [и др.]; пер. с англ. М. : Мир, 1983.
28. Индикаторы. В 2 т. / под ред. Э. Бишопа; пер. с англ. М. : Химия, 1976.
29. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди; пер. с англ. М. : Мир, 1979.
30. *Карпов Ю.А.* Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. М. : Бином ЛЗ, 2003.
31. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Перевод документа EURACHEM. СПб. : Кримас+, 1997.
32. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]; пер. с нем. М. : Мир, 1975.
33. *Коренман И.М.* Органические реагенты в неорганическом анализе / И.М. Коренман. М. : Химия, 1980.
34. *Коренман И.М.* Методы количественного химического анализа / И.М. Коренман. М. : Химия, 1989.
35. *Костромина Н.А.* Химия координационных соединений : учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик; под ред. Н.А. Костроминой. М. : Высш. шк., 1990.

36. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. М. : Химия, 1982.
37. *Кунце У.* Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт; пер. с нем. М. : Мир, 1997.
38. *Лайтинен Г.А.* Химический анализ / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис; под ред. Ю.А. Клячко; пер. с англ. М. : Химия, 1979.
39. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М. : Химия, 1989.
40. *Мазор Л.* Методы органического анализа / Л. Мазор; пер. с англ. М. : Мир, 1986.
41. Международная фармакопея. В 3 т. Женева: Всемирная организация здравоохранения. 1981–1990.
42. *Мейтис Л.* Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис; пер. с англ. М. : Мир, 1984.
43. Методы анализа лекарств / Н.П. Максютин [и др.]. Киев : Здоров'я, 1984.
44. *Мурашова В.И.* Качественный химический дробный анализ / В.И. Мурашова, А.Н. Тананаева, Р.Ф. Ховякова. М. : Химия, 1976.
45. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества / В.В. Налимов. М. : Физматгиз, 1960.
46. Органические реагенты в неорганическом анализе / Э. Хольцбежер [и др.]; пер. с чешск. М. : Мир, 1979.
47. Основы аналитической химии. В 2 кн. : учеб. для вузов / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. М. : Высш. шк., 2004.
48. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. М. : Высш. шк., 2002.
49. Основы аналитической химии. Практическое руководство / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.
50. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. В 2 т. / М. Отто. М. : Техносфера, 2003.
51. *Петерс Д.* Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтге; под ред. П.К. Агасяна; пер. с англ. М. : Химия, 1978.
52. *Пиккеринг У.Ф.* Современная аналитическая химия / У.Ф. Пиккеринг; пер с англ. М. : Химия, 1977.
53. *Пилипенко А.Т.* Аналитическая химия. В 2 кн. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. М. : Химия, 1990.

54. *Пилипенко А.Т.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А.Т. Пилипенко, М.М. Тананайко. М. : Химия, 1983.
55. *Погодина Л.И.* Анализ многокомпонентных лекарственных форм / Л.И. Погодина. Минск : Выш. шк., 1985.
56. *Полюдек-Фабини Р.* Органический анализ / Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих; пер. с нем. Л. : Химия, 1981.
57. *Посыпайко В.И.* Химические методы анализа : учеб. пособие для хим.-технол. вузов / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачёва. М. : Высш. шк., 1989.
58. *Пршибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил; пер. с англ. М. : Мир, 1975.
59. Руководство по аналитической химии / под ред. Ю.А. Клячко; пер. с нем. М. : Мир, 1975.
60. *Сабадвари Ф.* История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон; пер. с англ. М. : Мир, 1984.
61. *Сиггиа С.* Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж.Г. Ханна; пер. с англ. М. : Химия, 1983.
62. *Скуг Д.* Основы аналитической химии. В 2 кн. / Д. Скуг, Д. Уэст; под ред. Ю.А. Золотова; пер. с англ. М. : Мир, 1979.
63. *Тюрин Ю.Н.* Статистический анализ данных на компьютере / Ю.Н. Тюрин, А.А. Макаров; под ред. В.Э. Фигурнова. М. : ИНФРА-М, 1998.
64. *Файгель Ф.* Капельный анализ неорганических веществ. В 2 т. / Ф. Файгель, В. Ангер; пер. с англ. М. : Мир, 1976.
65. Фармацевтическая химия : учеб. пособие / под ред. А.П. Арзамасцева. М. : ГЭОТАР-МЕД, 2004.
66. *Фритц Дж.* Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; под ред. Ю.А. Золотова; пер. с англ. М. : Мир, 1978.
67. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. : учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. М. : Высш. шк., 2001.
68. Химическая энциклопедия. В 5 т. М. : Советская энциклопедия, Большая российская энциклопедия. 1988–1999.
69. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. Л. : Химия, 1984.
70. *Шараф М.А.* Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Иллмэн, Б.Р. Ковальски ; пер. с англ. Л. : Химия, 1989.

71. *Шварценбах Г.* Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка; пер. с нем. М. : Химия, 1970.
72. *Янсон Э.Ю.* Теоретические основы аналитической химии : учеб. для хим. фак. ун-тов / Э.Ю. Янсон. М. : Высш. шк., 1987.
73. *Fifield F.W.* Principles and practice of analytical chemistry / F.W. Fifield, D. Kealey. 5th ed. Blackwell Science Ltd., 2000.
74. *Harvey D.* Modern analytical chemistry / D. Harvey. McGraw Hill, 2000.
75. *Pedersen O.* Pharmaceutical chemical analysis: methods for identification and limit tests / O. Pedersen. CRC, 2006.

Оглавление

Предисловие	3
1. Предмет, задачи и основные понятия аналитической химии	5
1.1. Предмет аналитической химии	6
1.2. Принцип, метод и методика анализа	7
1.3. Виды анализа	8
1.4. Методы аналитической химии	9
1.5. Основные этапы развития аналитической химии	11
2. Аналитическая химия и хемометрика	17
2.1. Понятие о хемометрике	18
2.2. Приближенные вычисления и значащие цифры	18
2.3. Аналитический сигнал	21
2.4. Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала	23
2.4.1. Метод градуировочного графика	23
2.4.2. Метод стандартов (стандартных растворов)	26
2.4.3. Метод добавок	27
2.5. Неопределенность и погрешности измерений	29
2.6. Некоторые положения математической статистики, используемые в аналитической химии	31
2.7. Пример статистической обработки результатов измерений. Исключение промахов	37
2.8. Основные характеристики методики анализа	39
2.8.1. Воспроизводимость (прецизионность)	40
2.8.2. Правильность	43
2.8.3. Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний	46
2.8.4. Чувствительность	50
3. Пробоотбор и пробоподготовка	53
3.1. Отбор пробы	54
3.1.1. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы	54
3.1.2. Отбор проб различных веществ	55

3.1.3. Получение лабораторной пробы	57
3.1.4. Потери определяемого вещества и загрязнение пробы в процессе ее отбора и хранения	58
3.2. Разложение пробы	58
3.2.1. «Мокрые» способы разложения пробы	60
3.2.2. «Сухие» способы разложения пробы	62
3.2.3. Причины погрешностей при разложении пробы	64
4. Обнаружение и идентификация неорганических веществ	67
4.1. Аналитические реакции	68
4.2. Систематический анализ	69
4.2.1. Сульфидная классификация катионов	69
4.2.2. Кислотно-основная классификация катионов	70
4.2.3. Аммиачно-фосфатная классификация катионов	71
4.3. Дробный анализ	72
4.4. Обнаружение и идентификация катионов	72
4.4.1. Первая аналитическая группа катионов	73
4.4.2. Вторая аналитическая группа катионов	78
4.4.3. Третья аналитическая группа катионов	83
4.4.4. Четвертая аналитическая группа катионов	87
4.4.5. Пятая аналитическая группа катионов	93
4.4.6. Шестая аналитическая группа катионов	102
4.4.7. Анализ смеси катионов I–VI аналитических групп	110
4.5. Обнаружение и идентификация анионов	111
4.5.1. Аналитическая классификация анионов	111
4.5.2. Первая аналитическая группа анионов	112
4.5.3. Вторая аналитическая группа анионов	126
4.5.4. Третья аналитическая группа анионов	133
4.5.5. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп ...	136
4.6. Анализ неизвестного неорганического вещества	137
4.6.1. Предварительные испытания	138
4.6.2. Переведение анализируемого вещества в раствор ...	140
4.6.3. Проведение анализа	141
5. Обнаружение и идентификация органических веществ	145
5.1. Особенности анализа органических веществ	146
5.2. Качественный элементный анализ	146

5.3. Качественный функциональный анализ	150
5.3.1. Алкены (алкины)	150
5.3.2. Органические вещества, содержащие гидроксильную группу	152
5.3.3. Альдегиды и кетоны	159
5.3.4. Карбоновые кислоты и их производные	164
5.3.5. Амины	166
5.3.6. Производные гуанидина	171
5.3.7. Аминокислоты	173
5.3.8. Меркаптаны (тиолы)	174
6. Химическое равновесие	177
6.1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия	178
6.2. Активность и коэффициент активности	184
6.3. Отклонения от идеальности в растворах сильных электролитов	186
6.4. Виды констант химического равновесия, используемых в аналитической химии	194
6.5. Общие принципы расчета состава равновесных систем ...	199
7. Протолитические равновесия	203
7.1. Важнейшие теории кислот и оснований	204
7.2. Количественное описание силы кислот и оснований	208
7.3. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества	213
7.3.1. Кислотно-основные свойства растворителя. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам	213
7.3.2. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза	214
7.3.3. Диэлектрическая проницаемость	217
7.4. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания ...	218
7.5. Расчет pH водных растворов различных протолитов	221
7.5.1. Растворы сильных кислот и оснований	222
7.5.2. Растворы слабых кислот и оснований	224
7.5.3. Смеси кислот или оснований и многопротонные протолиты	228
7.5.4. Растворы амфолитов	232

7.6. Расчет состава равновесных смесей протолитов при заданном значении рН	233
7.7. Кислотно-основные буферные растворы	237
8. Титриметрические методы анализа.	
Кислотно-основное титрование	243
8.1. Основные понятия титриметрии	244
8.2. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования	246
8.3. Стандартные растворы и стандартные вещества	249
8.4. Расчеты, связанные с приготовлением растворов и титрованием	251
8.4.1. Расчеты, связанные с приготовлением растворов ...	251
8.4.2. Расчеты, связанные с титрованием	255
8.5. Кислотно-основное титрование в водной среде	259
8.5.1. Титранты и стандартные вещества	260
8.5.2. Обнаружение конечной точки титрования. Кислотно-основные индикаторы	262
8.5.3. Кривые титрования	271
8.5.4. Факторы, влияющие на величину скачка титрования	278
8.5.5. Погрешности титрования	279
8.5.6. Некоторые случаи практического применения кислотно-основного титрования в водных растворах	283
8.6. Кислотно-основное титрование в неводных средах	292
8.6.1. Ограничения возможностей кислотно-основного титрования в водных растворах	292
8.6.2. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования	294
8.6.3. Применение неводного титрования в фармацевтическом анализе	295
9. Равновесия комплексообразования	303
9.1. Понятие о комплексном соединении	304
9.2. Классификация комплексных соединений	306
9.3. Равновесия в растворах комплексных соединений	309
9.4. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах	314
9.4.1. Природа комплексообразователя и лигандов	315

9.4.2. Концентрация реагентов	318
9.4.3. Ионная сила	323
9.4.4. Температура	325
9.4.5. Побочные реакции	325
9.4.6. Стерические факторы	328
9.5. Применение органических реагентов в аналитической химии	328
10. Комплексометрическое титрование	341
10.1. Общая характеристика методов комплексометрического титрования	342
10.2. Меркуриметрическое титрование	344
10.3. Комплексометрическое титрование	348
10.3.1. Понятие о комплексонах	348
10.3.2. Свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее взаимодействие с катионами металлов	349
10.3.3. Кривая комплексометрического титрования ...	355
10.3.4. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлоиндикаторы	361
10.3.5. Понятие об индикаторных погрешностях	370
10.3.6. Титранты и стандартные вещества	372
10.3.7. Способы комплексометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе	373
11. Равновесия «осадок — раствор»	379
11.1. Произведение растворимости	380
11.2. Растворимость	384
11.3. Влияние различных факторов на растворимость	388
11.3.1. Природа растворяемого вещества и растворителя	388
11.3.2. Температура	389
11.3.3. Ионная сила	390
11.3.4. Общий (одноименный) ион	391
11.3.5. Побочные реакции	397
11.4. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов	402
12. Гравиметрический метод анализа	405
12.1. Общая характеристика гравиметрии	406
12.2. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы	407

12.3. Понятие о механизме образования осадка	409
12.4. Коллоидная стадия образования осадка	414
12.5. Причины загрязнения осадка и способы их устранения	417
12.6. Основные этапы гравиметрического определения методом осаждения	422
12.7. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе ...	426
13. Осадительное титрование	429
13.1. Общая характеристика методов осадительного титрования	430
13.2. Аргентометрическое титрование	430
13.2.1. Кривые титрования	431
13.2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования	434
13.2.3. Титранты и стандартные вещества	443
13.2.4. Применение аргентометрии в фармацевтическом анализе	444
13.3. Меркурометрическое титрование	446
14. Окислительно-восстановительные равновесия	449
14.1. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций	450
14.2. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ	451
14.2.1. Электродные потенциалы	451
14.2.2. Уравнение Нернста	460
14.2.3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции	462
14.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций	465
14.3.1. Температура	465
14.3.2. Посторонние ионы	466
14.3.3. Влияние pH	466
14.3.4. Образование малорастворимых соединений	469
14.3.5. Комплексообразование	470
15. Окислительно-восстановительное титрование	473
15.1. Общая характеристика и классификация	474
15.2. Кривые титрования	476

15.3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы	481
15.4. Иодометрическое титрование	488
15.4.1. Титранты и стандартные вещества	489
15.4.2. Обнаружение конечной точки титрования	493
15.4.3. Способы иодометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе	495
15.5. Хлориодометрическое титрование	503
15.6. Иодатометрическое титрование	507
15.7. Броматометрическое титрование	509
15.8. Нитритометрическое титрование	513
15.9. Перманганатометрическое титрование	517
15.10. Дихроматометрическое титрование	522
15.11. Цериметрическое титрование	525
Заключение	529
Список использованной литературы	530

По вопросам приобретения книг обращайтесь:

Республика Беларусь
ООО «Новое знание»
220050, а/я 79, Минск,
пр. Пушкина, д. 15а
Тел./факс: (10-375-17) 211-50-38
E-mail: nk@wnk.biz
http:// wnk.biz

Российская Федерация
Отдел оптовых продаж «ИНФРА-М»:
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в, стр. 1
Тел. (495) 380-4260; факс (495) 363-9212
E-mail: books@infra-m.ru
Отдел «Книга—почтой»:
Тел. (495) 363-4260 (доб. 232, 246)

Учебное издание

Высшее образование

Жебентяев Александр Ильич
Жерносек Александр Константинович
Талуть Ирина Евгеньевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Ведущий редактор	С. В. Исаенко
Редактор	А. Ю. Селянинов
Художник обложки	С. В. Ковалевский
Компьютерная верстка	С. И. Лученок
Корректор	Л. К. Мисуно

Оригинал-макет подготовлен ООО «Новое знание»

Подписано в печать 25.09.2010.

Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 34,0. Уч.-изд. л. 26,72.

Тираж 800 экз. Заказ № 3902.

Общество с ограниченной ответственностью «Новое знание»

ЛИ № 02330/0133439 от 30.04.2004.

Ул. Шаранговича, 7-2136, 220015, Минск, Республика Беларусь

Почтовый адрес: а/я 79, 220050, Минск, Республика Беларусь

Телефон/факс: (10-375-17) 211-50-38

E-mail: nk@wnk.biz http://wnk.biz

Издательский Дом «ИНФРА-М»

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в

Тел.: (495) 380-05-40, 380-05-43. Факс: (495) 363-92-12

E-mail: books@infra-m.ru http://www.infra-m.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО ордена «Знак Почета»

«Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова».

214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.

ИНФРА-КНИГА

УЧЕБНИКИ И ДЕЛОВАЯ ЛИТЕРАТУРА

Издательство



Книготорговля

Полиграфия

28 000 наименований книг 800 лучших издательств
работа с вузами и ссузами
только хорошие книги с максимальными скидками

- ЭКОНОМИКА И ФИНАНСЫ
- ЮРИСПРУДЕНЦИЯ
- ИНФОРМАТИКА
- ИНОСТРАННЫЕ ЯЗЫКИ

Тел.: (495) 363-4260 (многоканальный)

Факс: (495) 363-9212

E-mail: books@infra-m.ru

<http://www.infra-m.ru>

КНИГИ



ИНФРА-М

ПОЧТОЙ

ООО «Издательский Дом ИНФРА-М» осуществляет рассылку книг по почте на территории Российской Федерации.

Информацию о наличии книг можно получить, воспользовавшись прайс-листом Издательского Дома «ИНФРА-М», который можно бесплатно заказать и получить по почте. Также информацию о книгах можно посмотреть на сайте <http://www.infra-m.ru> в разделах «Прайс-лист» и «Иллюстрированный каталог».

Для оформления заказа необходимо прислать заявку, где следует указать:

- для организаций:

название, полный почтовый адрес, банковские реквизиты (ИНН/КПП), номера телефона, факса, контактное лицо (получателя), наименование книг, их количество;

- для частных лиц:

Ф.И.О., полный почтовый адрес, номер телефона для связи, наименование книг, их количество.

При заполнении заявки необходимо указывать код книги что значительно ускорит оформление Вашего заказа.

Заказ оформляется по оптовым ценам, указанным в прайс-листе. На основании заявки Вам будет выставлен счет на имеющуюся в наличии литературу с учетом почтовых расходов (при сумме заказа свыше 5000 рублей, предоставляются скидки).

Произвести оплату вы можете:

по безналичному расчету:

перечислите сумму на расчетный счет ООО «Издательский Дом ИНФРА-М»;

за наличный расчет:

- на почте: почтовым переводом отправьте сумму на расчетный счет

ООО «Издательский Дом ИНФРА-М»;

- в отделении Сбербанка: по квитанции-извещению на сумму счета, где получатель платежа - ООО «Издательский Дом ИНФРА-М».

В течение 5 рабочих дней с момента зачисления денежных средств на расчетный счет заказ будет подобран и отправлен по указанному в заявке адресу с сопроводительными документами (счет-фактура, накладная).

Заявку можно прислать по факсу или по адресу, указанным ниже.

127282, г. Москва, ул. Полярная, д. 31в

Телефон: (495) 363-4260 (доб.: 246, 248)

Факс: (495) 363-4260 (доб. 232)

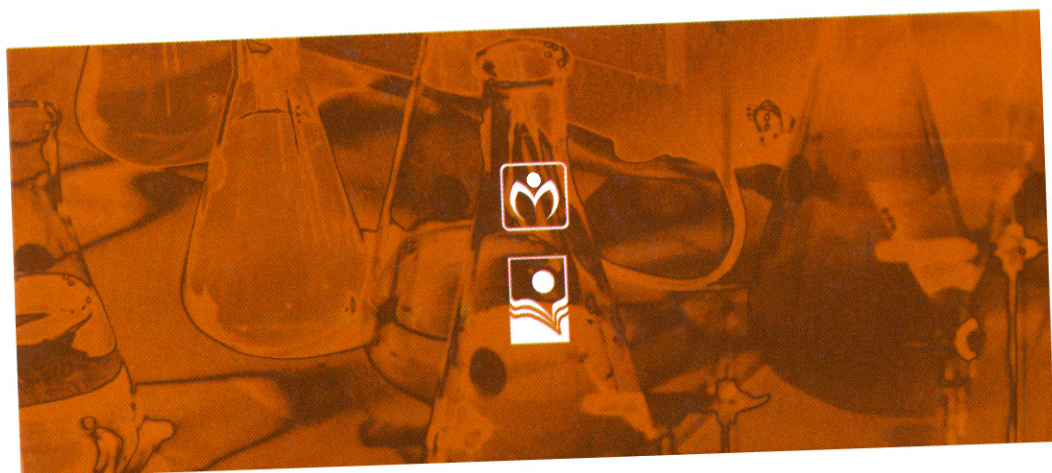
E-mail: podpiska@infra-m.ru

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

*А.И. Жебеняев, А.К. Жерносек,
И.Е. Талуть*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
—
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Жебентяев Александр Ильич, доктор фармацевтических наук, кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и аналитической химии Витебского государственного медицинского университета. Член Нью-Йоркской академии наук (США). Автор более 300 научных работ. Предложил новые способы спектрофотометрического и флуориметрического определения редких элементов и азотсодержащих биологически активных веществ, а также теоретически обосновал оптимальные условия сорбционного концентрирования и хроматографического определения лекарственных веществ основного характера.

Жерносек Александр Константинович, кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармацевтической химии Витебского государственного медицинского университета. Область научных интересов — способы фотометрического и флуориметрического определения лекарственных веществ, инновационные образовательные технологии в преподавании химических дисциплин в системе фармацевтического образования. Автор более 60 научных и научно-методических работ, а также 7 учебных пособий.

Талуть Ирина Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области судебно-химического и химико-токсикологического анализа. Область научных интересов — сорбционное концентрирование микроэлементов и биологически активных веществ. Автор более 40 научных работ, а также нескольких учебных пособий.



Российская
Федерация

ISBN 978-5-16-004685-3



9 785160 046853



Республика
Беларусь

ISBN 978-985-475-433-8



9 789854 754338