

В. П. ВАСИЛЬЕВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

Гравиметрический
и титриметрический
методы анализа



Допущено Государственным ко-
митетом СССР по народному
образованию в качестве учебни-
ка для студентов химико-техно-
логических специальностей выс-
ших учебных заведений



Москва „Высшая школа“ 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рецензенты: кафедра аналитической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета (зав. кафедрой докт. хим. наук, проф. В. В. Бардин); докт. хим. наук, проф. Э. И. Исаев (Московский институт нефти и газа им. И. М. Губкина)

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой, занимающей видное место в ряду других химических дисциплин. Вместе с тем аналитическая химия теснейшим образом связана с повседневной практикой, поскольку без данных анализа о содержании в сырье или конечном продукте основных компонентов и примесей невозможно грамотное проведение технологического процесса в металлургической, химической, фармацевтической и многих других отраслях промышленности. Данные химического анализа требуются при решении экономических и других важных вопросов.

Настоящий учебник составлен в соответствии с программой по аналитической химии для химико-технологических вузов и содержит изложение главным образом теоретических основ этой науки с учетом современных тенденций развития.

Учебник состоит из двух частей. В первой части рассматриваются классические методы количественного анализа — гравиметрический и титриметрический, во второй — физико-химические методы анализа.

В начале учебника приведена общая схема аналитического определения. Этот материал позволяет установить значимость отдельных стадий анализа и рассмотреть анализ в целом.

Теоретические основы классических методов анализа объединены в одном разделе, что имеет определенные методические достоинства, поскольку нередко одни и те же теоретические положения используются в различных методах анализа, а изложение любого метода опирается на сумму знаний о процессах в растворе.

Вторая часть учебника посвящена физико-химическим методам анализа. В учебнике достаточно подробно изложены вопросы практического применения различных методов анализа, их значения, возможностей и ограничений.

В конце каждой главы учебника приведены вопросы и задачи, решение которых должно способствовать более глубокому самостоятельному изучению материала.

Вопросы и задачи составили: В. П. Васильев, В. Е. Калинина, Л. А. Кочергина, П. М. Милюков и Г. А. Прик.

Васильев В. П.

В 19 Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: Учеб. для химико-техн. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1989. — 320 с.: ил.

ISBN 5-06-000066-4

В первой части учебника изложены основы гравиметрического и титриметрического методов анализа. Рассмотрены реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования и окисления — восстановления, протекающие в растворах, и методы анализа на основе этих реакций. Указаны условия и области практического применения методов, их достоинства и недостатки. Изложены основы теории погрешностей, статистической обработки результатов и оценки погрешностей анализа.

В конце каждой главы приведены вопросы, задачи и решение типовых задач.

В 1707000000(4309000000)—270
001(01)—89 115—89

ББК 24.4
543

ISBN 5-06-000066-4 (Ч.1)

ISBN 5-06-001519-X

© Издательство «Высшая школа», 1989

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам: коллегам кафедры аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета (зав. кафедрой проф. В. В. Бардин) и проф. Э. И. Исаеву (Московский институт нефти и газа им. И. М. Губкина) за ценные замечания и предложения. Автор весьма признателен Е. Н. Дороховой (МГУ им. М. В. Ломоносова), замечания и рекомендации которой во многом способствовали улучшению учебника.

Все критические замечания будут приняты с благодарностью.

Автор

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия — это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Предметом аналитической химии является разработка методов анализа и практическое выполнение анализов, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Сюда относится изучение форм существования элементов и их соединений в различных средах и агрегатных состояниях, определение состава и устойчивости координационных соединений, оптических, электрохимических и других характеристик вещества, исследование скоростей химических реакций, определение метрологических характеристик методов и т. д. Существенная роль отводится поискам принципиально новых методов анализа и использованию в аналитических целях современных достижений науки и техники.

В практических целях не всегда требуется проведение полного химического анализа. Нередко ограничиваются определением двух-трех или четырех-пяти компонентов, от содержания которых зависят качество материала, его технологические характеристики, эксплуатационные свойства и т. д.

В зависимости от поставленной задачи, свойств анализируемого вещества и других условий состав веществ выражается по-разному. Химический состав вещества может быть охарактеризован массовой долей элементов или их оксидов или других соединений, а также содержанием реально присутствующих в пробе индивидуальных химических соединений или фаз, содержанием изотопов и т. д. Состав сплавов обычно выражают массовой долей (%) составляющих элементов; состав горных пород, руд, минералов и т. д. — содержанием элементов в пересчете на какие-либо их соединения, чаще всего оксиды. Наиболее сложен так называемый фазовый или вещественный анализ, целью которого является определение содержания в пробе индивидуальных химических соединений, форм, в виде которых присутствует тот или иной элемент в анализируемом образце. При анализе органических соединений наряду с определением отдельных элементов (углерода, водорода, азота и т. д.) нередко выполняется молекулярный и функциональный анализ (устанавливаются индивидуальные химические соединения, функциональные группировки и т. д.).

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы естествознания, такие, как периодический закон Д. И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и

энергии, постоянства состава вещества, действующих масс и др. Аналитическая химия тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, теорией растворов, метрологией, теорией информации и многими другими науками. Например, спектральные методы анализа успешно развиваются на основе физических теорий, в электроаналитических методах используются представления теоретической электрохимии и термодинамики растворов. Невозможно представить современную аналитическую химию без учения о координационных соединениях, о квантово-химических методах и теории строения вещества, о кинетике реакций и т. д. Использование достижений этих наук обогащает аналитическую химию, расширяет ее возможности, позволяя решать новые задачи. Вместе с тем аналитическая химия оказывает существенное влияние на развитие этих наук и целых отраслей народного хозяйства, давая им более совершенные методы анализа и открывая новые перспективы развития. Существенные успехи, достигнутые, например, в физике и химии твердого тела, металловедении, исследовании катализаторов и во многих других областях, связаны с прогрессом методов локального анализа, позволивших выявить распределение примесей в анализируемом образце по поверхности и по глубине. Получение чистых и сверхчистых веществ, составляющих основу многих отраслей новой техники, было бы невозможно без разработки соответствующих аналитических методов контроля. Взаимное проникновение аналитической химии и других наук самым благотворным образом сказывается на их развитии.

Диалектическая взаимосвязь аналитической химии с другими науками, а также с отраслями народного хозяйства является, таким образом, одной из существенных особенностей этой науки. Нельзя не отметить также, что в аналитической химии анализ и синтез тесно связаны между собой и эта взаимосвязь является одним из проявлений общего закона единства и борьбы противоположностей. Понятие собственно анализа ассоциируется обычно с разделением вещества на составные части, но химический анализ часто основывается на синтезе соединений, имеющих характерную окраску, малую растворимость, специфическую форму кристаллов и т. д. О единстве анализа и синтеза говорит также и то, что результаты синтеза обычно контролируются анализом.

1.2. ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов аналитической химии. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Открытие целого ряда элементов периодической системы (аргона, германия и др.) оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

Так, например, толчком для поисков нового элемента в минерале аргиродите явился «заниженный» результат его анализа. Когда один из опытейших аналитиков своего времени проф. Фрайбергской Горной академии К. Винклер (1885) провел полный анализ аргиродита и нашел, что сумма масс его составных частей на 5...7 % меньше 100, он предпринял поиски этой неизвестной части минерала. Поиск оказался успешным и уже в 1886 г. новый элемент был открыт и назван по предложению Винклера германием. (Существование его было предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г.)

Ни одно современное химическое исследование, будь это синтез новых веществ, разработка новой технологической схемы, интенсификация производства, повышение качества продукции и т. д., не может обойтись без применения методов аналитической химии.

Существенное значение для многих технологических процессов имеет контроль производства, осуществляемый методами аналитической химии. Так, например, правильно составить шихту в металлургическом, стекольном или ином производстве можно только зная состав исходных материалов.

Большое значение имеет анализ материалов в ходе технологического процесса, например контроль за плавкой в металлургической промышленности или полнотой извлечения в гидрометаллургических производствах, позволяющий на ходу устранять возникающие неполадки. Не менее важную роль играет аналитическая химия в геологии, геохимии, сельском хозяйстве, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической промышленности и многих других отраслях народного хозяйства.

Без анализа почв, удобрений и т. д. невозможна интенсификация сельского хозяйства. Особое значение приобретает анализ почв на содержание микроэлементов и обоснованное внесение недостающих компонентов для повышения урожайности.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. В СССР и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, пресных и морских вод. Объектами наблюдения являются также атмосферные осадки. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК). Величины ПДК в СССР определены примерно для 500 веществ в воде водоемов, 160 веществ в воздухе, 32 веществ в морской воде и 3 веществ для почв. Список веществ, для которых устанавливается ПДК, постоянно возрастает. В настоящее время сеть аналитического контроля за состоянием атмосферного воздуха охватывает 350 городов нашей страны, содержание загрязнений контролируется более чем в 1200 водных объектах. Большое

научное и практическое значение имеет анализ космических объектов и небесных тел, вод мирового океана и т. д.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии отраслей промышленности и народного хозяйства, связанных с новой техникой — применением атомной энергии, развитием ракетостроения и промышленности жаропрочных сплавов, электроникой и промышленностью полупроводниковых материалов. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

1.3. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Многие практические приемы аналитической химии и аналитические методики были известны в глубокой древности. Это прежде всего пробирное искусство, или пробирный анализ, который выполнялся «сухим» путем, т. е. без растворения пробы и использования растворов. Методами пробирного анализа контролировали чистоту благородных металлов и устанавливали их содержание в рудах, сплавах и т. д. Техника выполнения пробирного анализа воспроизводила в лабораторных условиях производственный процесс получения драгоценных металлов. Эти методы анализа применялись в древнем Египте и Греции, были они известны и в Киевской Руси. Практическое значение реакций в растворе было в то время невелико.

Развитие промышленности и различных производств к середине XVII в. потребовало новых методов анализа и исследования, поскольку пробирный анализ уже не мог удовлетворить потребностей химического и многих других производств. К этому времени к середине XVII в. и относят обычно зарождение аналитической химии и формирование самой химии как науки. Определение состава руд, минералов и других веществ вызывало очень большой интерес, и химический анализ становится в это время основным методом исследования в химической науке. Р. Бойль (1627—1691) разработал общие понятия о химическом анализе. Он заложил основы современного качественного анализа «мокрым» путем, т. е. путем проведения реакций в растворе, привел в систему известные в то время качественные реакции и предложил несколько новых (на аммиак, хлор и др.), применил лакмус для обнаружения кислот и щелочей и сделал другие важные открытия.

М. В. Ломоносов (1711—1765) впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций. В 1756 г. он экспериментально установил один из основных законов природы — закон сохранения массы вещества, составивший основу количественного анализа и имеющий огромное значение для всей науки. М. В. Ломоносов разработал многие приемы химического анализа и исследования, не потерявшие значения до наших дней

(фильтрация под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т. д.). К заслугам М. В. Ломоносова в области аналитической химии относится создание основ газового анализа, применение микроскопа для проведения качественного анализа по форме кристаллов, что в дальнейшем привело к развитию микрокристаллоскопического анализа, конструирование рефрактометра и других приборов. Результаты собственных исследований и опыт химика исследователя, аналитика и технолога М. В. Ломоносов обобщил в книге «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763), оказавшей огромное влияние на развитие аналитической химии и смежных областей, а также металлургии и рудного дела.

Применение точных методов химического анализа позволило определить состав многих природных веществ и продуктов технологической переработки, установить ряд основных законов химии. А. Л. Лавуазье (1743—1794) определил состав воздуха, воды и других веществ и разработал кислородную теорию горения. Опираясь на аналитические данные, Д. Дальтон (1766—1844) развил атомистическую теорию вещества и установил законы постоянства состава и кратных отношений. Ж. Г. Гей-Люссак (1778—1850) и А. Авогадро (1776—1856) сформулировали газовые законы. Аналитическая химия, обогащаясь новыми методами, продолжала развиваться и совершенствоваться. В конце XVIII в. Т. Е. Ловиц (1757—1804), развивая идеи М. В. Ломоносова, создал микрокристаллоскопический анализ — метод качественного анализа солей по форме их кристаллов, М. В. Севергин (1765—1826) предложил колориметрический анализ, основанный на зависимости интенсивности окраски раствора от концентрации вещества, Ж. Л. Гей-Люссак разработал титриметрический метод анализа. Эти методы вместе с гравиметрическим составили основу классической аналитической химии и сохранили свое значение до настоящего времени.

Крупным вкладом В. М. Севергина в развитие аналитической химии является выпуск им нескольких руководств по химическому анализу, в особенности фундаментального труда «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801).

В конце XVIII и в XIX вв. трудами многих ученых — Т. У. Бергмана (1735—1784), Л. Ж. Тенара (1777—1857), К. К. Клауса (1796—1864) и др. был создан систематический качественный анализ. В соответствии с разработанной схемой из анализируемого раствора действием групповых реактивов осаждали определенные группы элементов, а затем внутри этих групп проводили открытие отдельных элементов. Эту работу завершил К. Р. Фрезениус (1818—1897), который написал учебники по качественному и количественному анализу и основал первый журнал по аналитической химии (*Zeitschrift für analytische Chemie*, в настоящее время *Fresenius Z. anal. Chem.*).

В это же время И. Я. Берцелиусом (1779—1848) и Ю. Либихом (1803—1873) были усовершенствованы и развиты методы

анализа органических соединений на содержание основных элементов — С, Н, N и др. Заметно прогрессирует титриметрический анализ — появляются методы иодометрии, перманганатометрии и др. Важное открытие делают в 1859—1860 гг. Р. В. Бунзен (1811—1899) и Г. Р. Кирхгоф (1824—1887). Они предлагают спектральный анализ, который становится одним из основных методов аналитической химии, непрерывно развивающимся до настоящего времени.

Огромное влияние на развитие химии и других наук оказало открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона, а «Основы химии» Д. И. Менделеева стали основой и при изучении аналитической химии. Большое значение имело также создание А. М. Бутлеровым теории строения органических соединений. Значительное влияние на формирование аналитической химии и ее преподавание оказала вышедшая в 1871 г. «Аналитическая химия» А. А. Меншуткина (1842—1907), выдержавшая 16 изданий в нашей стране и переведенная на немецкий и английский языки.

В 1868 г. по инициативе Д. И. Менделеева и Н. А. Меншуткина при Петербургском университете было учреждено Русское химическое общество, которое с 1869 г. стало издавать свой журнал. Создание научного химического общества и выпуск журнала благотворно сказались на развитии отечественной химии и аналитической химии в частности.

Специальным разделом химии стал разработанный Н. С. Курнаковым (1860—1941) физико-химический анализ, основанный на изучении диаграмм «состав—свойство». Метод физико-химического анализа позволяет устанавливать состав и свойства соединений, образующихся в сложных системах, зависимости свойства системы от ее состава без выделения индивидуальных соединений в кристаллическом или ином виде.

Большое принципиальное значение для аналитической химии имело исследование комплексных соединений металлов с органическими веществами. В результате такого исследования Л. А. Чугаев (1873—1922) предложил в 1905 г. диметилглиоксим как реактив на никель. По своим аналитическим характеристикам диметилглиоксим остается одним из важнейших реактивов в современной аналитической химии, известным во всем мире как реактив Чугаева. Хотя с применением органических реактивов в неорганическом анализе аналитики были знакомы и ранее — М. А. Ильинский (1856—1941) предложил α -нитрозо- β -нафтол как реактив на кобальт еще в 1885 г., — систематические исследования в этой области начались с работы Л. А. Чугаева. Применение органических реактивов значительно расширило возможности аналитической химии.

В 1903 г. М. С. Цвет (1872—1919) предложил хроматографический анализ — эффективный способ разделения близких по свойствам соединений, основанный на использовании адсорбционных и некоторых других свойств вещества. В полной мере

достоинства этого метода были оценены лишь несколько десятилетий спустя после его открытия.

Дальнейшее развитие теории аналитической химии связано с открытием Н. Н. Бекетовым (1827—1911) равновесия при химических реакциях и закона действующих масс К. М. Гульдбергом (1836—1902) и П. Вааге (1833—1900). Появление в 1887 г. теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1859—1927) дало в руки химикам-аналитикам эффективный количественный метод управления химическими реакциями, а успехи химической термодинамики еще больше расширили эти возможности. Существенную роль сыграла монография В. Оствальда (1853—1932) «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении», вышедшая в 1894 г. Большое значение для развития окислительно-восстановительных методов аналитической химии имели работы Л. В. Писаржевского (1874—1938) и Н. А. Шилова (1872—1930) по электронной теории окислительно-восстановительных процессов.

С 20-х годов XX в. начинает интенсивно развиваться количественный эмиссионный спектральный анализ благодаря использованию предложенного В. Герлахом (1924) метода гомологической пары линий. В качестве аналитического сигнала в этом методе использовалась относительная интенсивность спектральной линии определяемого элемента. С 1945 г. для измерения интенсивности спектральных линий стал применяться фотоэлектрический метод. Несколько раньше были сконструированы спектрофотометры с фотоэлектрической регистрацией интенсивности света для исследования и анализа растворов. Заметно прогрессирует метод фотометрии пламени, который в настоящее время стал иметь большое практическое значение.

В 1925 г. Я. Гейровский (1890—1967) разработал полярографический анализ, за который в 1959 г. ему была присуждена Нобелевская премия. В эти же годы развиваются и совершенствуются хроматографические, радиохимические и многие другие методы анализа. С 1950 г. бурно развивается предложенный Э. Уолшем метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Высокими темпами стала развиваться аналитическая химия в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции. Интенсивная работа по изучению природных ресурсов страны, развитие горного дела, металлургии, машиностроения, химии и других важных отраслей промышленности предъявили к аналитической химии обширные и многообразные требования. Возникла, в частности, острая необходимость в стандартизации методов анализа и разработке экспрессных методик. Эти задачи были успешно решены.

Развитие аналитической химии в годы Великой Отечественной войны было связано главным образом с выполнением оборонных заданий. В это время Н. А. Тананаевым был разработан бесстружковый метод анализа металлов и сплавов. По этому методу на анализируемый образец наносилась капля кислоты и получен-

ный раствор анализировался. Затраты реактивов на анализ были минимальны, что при общей острой нехватке материалов и реактивов было немаловажным достоинством метода.

В результате научно-технической революции появились новые отрасли промышленности. Особое значение имели освоение атомной энергии, развитие ракетостроения и космические исследования, создание полупроводниковой техники, получение новых материалов и композиций и т. д. Существенное значение приобрели вопросы контроля за загрязнением окружающей среды и другие экологические проблемы. Нельзя не отметить также успехов биохимии, раскрытия роли микрорезультатов в процессах жизнедеятельности и достижения геномной инженерии.

Развитие этих отраслей промышленности, науки и народного хозяйства страны потребовало от аналитической химии новых совершенных методов анализа. Потребовались количественные определения содержания примесей на уровне 10^{-6} ... 10^{-7} % и ниже. Оказалось, например, что содержание так называемых «запрещенных» примесей (Cd, Pb и др.) в материалах ракетной техники должно быть не выше 10^{-5} %, содержание гафния в цирконии, используемом в качестве конструкционного материала в атомной технике, должно быть меньше 0,01 %, а в материалах полупроводниковой техники примеси должны составлять не более 10^{-11} %. Известно, что полупроводниковые свойства германия обнаружили только после того, как были получены образцы этого элемента высокой степени чистоты. Цирконий был вначале забракован в качестве конструкционного материала в атомной промышленности на том основании, что сам быстро становился радиоактивным, хотя по теоретическим расчетам этого не должно было быть. Позднее выяснилось, что радиоактивным становился не цирконий, а обычный спутник циркония — гафний. В настоящее время цирконий научились получать без примеси гафния, и он эффективно используется в атомной промышленности.

Определение содержаний порядка 10^{-6} % и менее стало повседневной потребностью многих отраслей промышленности, поскольку содержание примесей на этом уровне стало определять качество продукции. Эти сложные задачи были решены путем использования новых методов разделения, концентрирования и определения. Наибольшее практическое значение приобрели экстракционные, хроматографические, оптические и электрохимические методы. Интенсивно развиваются в последнее время атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентные и резонансные методы, кинетические методы анализа и некоторые другие. Современная аналитическая химия приобретает новые черты — она становится более экспрессной, точной, автоматизированной, способной проводить анализ без разрушения и на расстоянии.

1.4. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы аналитической химии могут быть классифицированы на основе различных принципов.

Можно классифицировать методы в зависимости от массы вещества, которая используется в анализе. В макрометодах для анализа требуется 0,1 г вещества и больше, полумикрометодах 0,1...0,01 г, микрометодах 0,01... 10^{-3} г, ультрамикрометодах 10^{-6} г и субмикрометодах 10^{-9} г. Методы, в которых используют 10^{-3} г и менее, применяют в анализе различных биологических проб, препаратов с высокой радиоактивностью, сильной токсичностью и т. д. Техника выполнения анализа в этих методах существенно усложняется: аналитические операции производят с помощью специальных манипуляторов и нередко под микроскопом.

В аналитической химии существуют методы разделения и методы определения. Основной задачей методов разделения является главным образом отделение мешающих компонентов или выделение определяемого компонента в виде, пригодном для количественного определения. Однако нередко определение интересующего компонента производится прямо в пробе без предварительного разделения. В некоторых случаях методы разделения и определения настолько тесно связаны между собой, что составили неразрывное целое. Представителем таких методов является газовая хроматография. В процессе хроматографирования смесь разделяется на компоненты, и количественно определяется содержание компонентов. Такие методы анализа иногда называют гибридными, подчеркивая тесную связь отделения и определения как характерную особенность.

Методы определения можно классифицировать, основываясь на свойстве вещества, которое положено в основу определения. Если измеряется масса осадка, метод называется гравиметрическим, если определяется интенсивность окраски раствора, — фотометрическим, или спектрофотометрическим, а если величина ЭДС, — потенциометрическим и т. д.

Методы определения часто делят на химические и физико-химические, иногда выделяя группу физических методов анализа. К химическим, или, как их еще называют, классическим методам анализа относят гравиметрический и титриметрический. В физико-химических и физических методах анализа наблюдаются и измеряются такие свойства вещества, как интенсивность спектральной линии в эмиссионной спектроскопии, величина диффузионного тока в полярографии и т. д. Многообразие физико-химических методов анализа является проявлением многообразия форм существования и движения материи.

Существуют и другие классификации аналитических методов. Иногда при классификации имеют в виду определенные классы веществ: анализ металлов, анализ воды, газовый анализ, сили-

катный анализ, элементный анализ органических соединений и т. д. Нередко в названии метода отмечается целевая направленность анализа: судебный анализ, производственный анализ, арбитражный анализ и т. д. А также выделяют специальные разделы аналитической химии, такие, как фазовый анализ, задачей которого является анализ отдельных фаз гетерогенной системы, или вещественный (рациональный) анализ, цель которого — определение конкретных химических соединений в пробе (например, оксидов). Для современных методов аналитической химии характерно широкое использование оптических, электрических и других измерительных приборов, в том числе приборов-автоматов (различных анализаторов, титраторов и т. д.) и регулирующей аппаратуры. Существенно возрастает также применение математических методов в химическом анализе. Большое значение имеет стандартизация и унификация методов анализа и закрепление в законодательном порядке применения наиболее точных и надежных методик путем включения их в соответствующие ГОСТы, ТУ, инструкции и другие официальные документы, регламентирующие требования к качеству продукции или материалов.

1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым на базе данных об относительных атомных массах элементов, о свойствах элементов и их соединений, которые были установлены главным образом с помощью методов аналитической химии. Закон позволял прогнозировать свойства неоткрытых элементов и их соединений, способы их разделения, выделения и обнаружения и решать многие химические, аналитические и другие вопросы. По результатам различных и в том числе аналитических исследований были внесены существенные дополнения и коррективы в периодическую систему элементов, составленную Менделеевым.

Работы Г. Мозли (1887—1915) показали, что действительной основой периодического закона являются не атомные массы, а положительные заряды ядер атомов, численно равные порядковому номеру элемента в периодической системе. На основании периодического закона и работ Г. Мозли был решен важный вопрос о числе еще неоткрытых элементов. Было установлено, например, что между водородом и гелием или между натрием и магнием новых элементов быть не может. Открытие и дальнейшее развитие периодического закона не только избавило исследователей во многих случаях от бесполезной и трудоемкой работы по поиску новых элементов, но и позволило установить число неоткрытых элементов и их порядковые номера в периодической системе. Однако знание только порядкового номера не давало еще оснований помещать элемент в определенную группу периодической системы. Этот вопрос решался с помощью электронной теории строения атома. Применение этой теории показало, например, что неоткрытый элемент № 72 должен быть аналогом циркония, а не лантаноидов. Элемент № 72 (гафний) действительно был найден в циркониевом минерале в 1923 г., а не в лантаноидах, где его много лет безуспешно искали, ошибочно считая аналогом лантаноидов. Даже спустя 70 лет после открытия периодического закона в таблице элементов до урана пустовали четыре клетки с номерами 43, 61, 85 и 87. Эти элементы — технеций, прометий, астат и франций — были

найжены после усовершенствования радиоаналитических методов. Успешное выделение микроколичеств этих элементов основывалось на предсказании их химико-аналитических свойств в соответствии с занимаемым местом в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

К настоящему времени установлены многочисленные закономерности в изменении свойств элементов и их соединений в связи с периодической системой. Это относится к кислотно-основным, окислительно-восстановительным и многим другим свойствам, имеющим химико-аналитическое значение. Четко выражено, например, нарастание основного характера оксидов в вертикальных рядах сверху вниз. Периодический закон Д. И. Менделеева позволяет, например, систематизировать обширный материал по устойчивости комплексных соединений, предвидеть существование новых комплексов и оценивать их стабильность.

Аналогия в свойствах элементов и соединений, как отмечал еще Д. И. Менделеев, наблюдается не только в пределах групп или периодов, но и при движении по диагонали. Развивая идеи Д. И. Менделеева, А. Е. Ферсман писал, что поскольку радиусы ионов при движении по горизонтали периодической системы вправо уменьшаются, а при движении сверху вниз увеличиваются, то диагональ будет соединять ионы примерно одинаковой величины, но разной валентности. Отсюда он сделал вывод, что ионы, встречающиеся по диагонали, могут замещать друг друга в соединениях. Этот вывод чрезвычайно важен и для аналитической химии, особенно при рассмотрении вопросов соосаждения и сокристаллизации. Оказалось, например, что Eu^{2+} (радиус иона 0,124 нм) соосаждается с BaSO_4 (радиус иона бария 0,143 нм), и это может быть использовано для выделения европия. Рассматривая элементы центра периодической системы, И. П. Алимарин отмечал, что аналогия действительно наблюдается не только по горизонтали $\text{Zr} - \text{Nb} - \text{Mo}$ или $\text{Hf} - \text{Ta} - \text{W}$, но и по диагонали $\text{Ti} - \text{Nb} - \text{W}$. Сходство химико-аналитических свойств элементов имеет свои положительные и отрицательные стороны. Определение близких по свойствам элементов при совместном присутствии является сложной аналитической задачей именно из-за близости их химико-аналитических свойств. Например, спектрофотометрическому определению ниобия с тиоцианатом мешают Mo , W , Ti и другие элементы, а определению его с пероксидом водорода мешают Ti и W . Для анализа таких смесей используются самые небольшие различия в свойствах элементов.

Аналогия в химико-аналитических свойствах элементов, занимающих соседние клетки в периодической системе, открывает широкие возможности для прогнозирования и разработки новых методов анализа. Было известно, например, что Mo (V) дает цветную реакцию с тиоцианатом. Можно было ожидать, что Nb (V), как соседний элемент по периодической системе, также будет давать соединение с тиоцианатом. Эксперимент оправдал эти ожидания и для ниобия был также разработан тиоцианатный метод фотометрического определения, широко используемый в настоящее время. Аналогичные примеры известны для методов определения тантала и протактиния и для многих других сочетаний элементов. Аналогия свойств, соответствующая периодическому закону, проявляется не только непосредственно в химических реакциях кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, осаждения и т. д., но и во многих других процессах, имеющих химико-аналитическое значение, — их экстрагируемо-

сти различными растворителями, распределении в хроматографических колонках и т. д.

Существенный вклад внесла аналитическая химия в решение такой важной проблемы современной науки, как синтез и изучение свойств трансурановых элементов. Предсказание химических свойств трансурановых элементов оказалось более сложным, чем для элементов, входящих в периодическую систему в ее старых границах, так как не было ясности в распределении новых элементов по группам. Трудности усугублялись и тем, что до синтеза трансурановых элементов торий, протактиний и уран относились соответственно к IV, V и VI группам периодической системы в качестве аналогов гафния, тантала и вольфрама. Неправильное вначале отнесение первого трансуранового элемента № 93 к аналогам рения привело к ошибочным результатам. Химические свойства нептуния (№ 93) и плутония (№ 94) показали их близость не с рением и осмием, а с ураном. Было установлено, что трансурановые элементы являются аналогами лантаноидов, так как у них происходит заполнение электронного 5f-слоя, и, следовательно, строение седьмого и шестого периодов системы Д. И. Менделеева аналогично. Актиноиды с порядковыми номерами 90—103 занимают места под соответствующими лантаноидами с номерами 58—71. Аналогия актиноидов и лантаноидов очень ярко проявилась в ионообменных свойствах. Хроматограммы элюирования трехвалентных актиноидов и лантаноидов были совершенно аналогичны. С помощью ионообменной методики и установленной закономерности были открыты все транскюриевые актиноиды. Рекордным считается установление на этой основе химической природы элемента 101 — менделевия, синтезированного в начале в количестве всего 17 атомов. Аналогия в свойствах актиноидов и лантаноидов проявляется также в процессах экстракции, соосаждения и некоторых других. Экстракционные методики, разработанные для выделения лантаноидов, оказались пригодными и для выделения актиноидов.

Зависимость между свойством, которое лежит в основе аналитического метода, и положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева имеет и другие многочисленные проявления. Хотя периодическая система составлена на основе свойств нейтральных атомов, она оказывается эффективной и в сложных системах, таких, как многоатомные и комплексные ионы в растворе и в газе, координационные соединения в различных агрегатных состояниях и т. д. Однако связь аналитических свойств и периодического закона в таких системах имеет более сложный характер, иногда она маскируется одновременным действием различных физических факторов, таких, как температура, среда и др., химическим окружением и т. д. Нельзя не учитывать также, что многие элементы (S, N, Mn, Cl, Br и др.) образуют в растворе ионы различного состава, что нередко затрудняет установление связи аналитических свойств с периодическим законом. Тем не менее периодический закон остается незыблемой основой для

систематизации материала, прогнозирования свойств и поисков новых методов анализа.

1.6. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В ходе почти любого анализа можно выделить следующие основные этапы: 1) отбор и усреднение пробы и взятие навески; 2) разложение (вскрытие) пробы, растворение; 3) разделение (выделение определяемого компонента) и концентрирование; 4) количественное измерение; 5) расчет результатов анализа.

Конечно, не в каждой методике реализуются все эти этапы. Иногда нет необходимости растворять пробу или проводить предварительное разделение компонентов. Эти этапы нередко исключаются, например, при анализе металлов и сплавов в эмиссионной спектроскопии или в некоторых радиометрических методах.

В общую схему аналитического определения следовало бы также включить такие этапы, как выбор и (или) обоснование метода анализа. Однако многочисленные и не всегда совместимые требования затрудняют обобщенный подход к решению этого вопроса. Выбор метода анализа в значительной степени зависит от примерного содержания определяемого компонента в пробе, мешающих примесей и т. д. Учитывается также возможная величина погрешности определения, скорость выполнения анализа, наличие необходимого оборудования и некоторые другие факторы. Естественно, стремятся выбрать такой метод, который удовлетворял бы требованиям точности, быстроты и экономичности выполнения анализа.

Усреднение пробы и взятие навески. Нередко задачей химического анализа на производстве является установление среднего состава поступающего сырья, например какой-то руды, вспомогательных материалов, топлива и т. д. Проба, поступающая в лабораторию на анализ, должна быть представительной, т. е. действительно отражать средний состав анализируемых материалов. Результаты анализа, в сущности, характеризуют лишь состав вещества, непосредственно взятого для анализа, т. е. тех нескольких граммов или долей грамма, которые составляют исходную навеску. Представительность пробы позволяет распространить этот результат на всю партию. Сравнительно несложно отобрать представительную пробу газообразных или жидких веществ, поскольку эти вещества обычно гомогенны. Значительно труднее выполнить эту операцию в случае твердых проб, особенно если анализируемый материал представляет собой крупные куски или куски разного размера. Для правильного отбора представительной пробы от больших партий анализируемого материала такого типа разработаны специальные методики, позволяющие до минимума свести возможные ошибки этой операции. Эти методики, как правило, включаются в соответствующие аналитические ГОСТы или специальные инструкции по отбору проб. Одним из распространенных приемов получения пред-

ставительной пробы таких материалов является систематический равномерный отбор вещества из разных зон по всему объему анализируемого материала.

Поступившая в аналитическую лабораторию представительная проба имеет сравнительно большую массу. Ее измельчают на специальных мельницах или иным путем и отбирают среднюю пробу методом квартования или с помощью автоматических пробоотборников. При квартовании пробу раскладывают в виде квадрата и делят диагоналями на четыре треугольника. Две противоположные части отбрасывают, а две другие соединяют, еще раз измельчают и снова проводят квартование, т. е. делят на четыре части и две противоположные отбрасывают. Полученная таким образом средняя проба массой от нескольких десятков граммов до 1 кг в зависимости от вида материала измельчается, просеивается через соответствующее сито без остатка и помещается в банку с притертой пробкой. Перед взятием навески для анализа некоторую порцию пробы обычно дополнительно растирают в агатовой ступке. Среднюю пробу металлических образцов отбирают высверливанием или снятием стружки на станке. Существуют и другие способы.

Отбору средней пробы следует уделять самое серьезное внимание, так как результаты анализа теряют свою значимость, если они характеризуют состав случайного образца. В фундаментальном «Практическом руководстве по неорганическому анализу» В. Ф. Гиллебранда, Г. Э. Лендала и других утверждается, что отбор пробы вещества, подлежащего анализу, иногда является даже более важной операцией, чем выполнение самого анализа. Например, неправильная или неполная информация о компонентах исходного сырья, возникшая в результате ошибок при отборе пробы, может вызвать нежелательные осложнения в ходе технологического процесса.

Из подготовленной средней пробы берут точную навеску для анализа обычно на аналитических весах. Примерную навеску для анализа рассчитывают заранее, исходя из ориентировочного содержания определяемого компонента в пробе и характера количественных измерений. При проведении, например, гравиметрических определений навеску для анализа берут с таким расчетом, чтобы масса прокаленного осадка была 0,05...0,3 г. При уменьшении массы заметно возрастает относительная погрешность взвешивания, а увеличение массы осадка, не давая никаких преимуществ, может привести к увеличению длительности анализа. В разработанных аналитических прописях масса навески или способ ее расчета обычно указывается. При взвешивании воздушных-сухих негигроскопичных проб обычно обходятся без особых предосторожностей. Необходимые меры предосторожности при взвешивании гигроскопических проб указываются в аналитических прописях.

Разложение (вскрытие) пробы, растворение. При проведении этой операции все определяемые компоненты пробы стремятся

перевести в раствор и не допустить их потерь за счет уноса при нагревании или выполнении других операций, связанных с растворением.

Для растворения навески твердого вещества чаще всего применяют обработку пробы минеральными кислотами при нагревании на песчаной или водяной бане. Нередко используют смесь кислот, например царскую водку (смесь концентрированных соляной и азотной кислот), или смесь кислоты и окислителя (пероксида водорода, брома), или (реже) смесь кислоты и восстановителя. Подбор растворителя упрощается, если основные компоненты пробы известны из предварительных данных. Многие сульфидные руды сначала обрабатывают соляной кислотой при нагревании, затем добавляют азотную и новую порцию соляной кислоты. Разложение часто заканчивают обработкой пробы серной кислотой при нагревании. Так поступают при определении в рудах свинца, меди и других металлов. Если же предстоит определение серы, то пробу обрабатывают дымящей азотной кислотой, иногда с добавкой брома, чтобы окислить сульфид до сульфата и не допустить потери серы в виде сероводорода.

При определении сурьмы, мышьяка, германия и некоторых других элементов избегают обработки исходной пробы соляной кислотой и вообще стремятся не нагревать солянокислые растворы. Если при анализе этих элементов все же без нагревания обойтись нельзя, его производят с обратным холодильником, чтобы не допустить потерь за счет улетучивания хлоридов.

Реже используют при растворении восстановительные свойства кислот. Характерным в этом отношении является применение соляной кислоты для растворения пиролюзита MnO_2 и других окисленных руд. В этом случае навеску пиролюзита обрабатывают соляной кислотой до прекращения выделения свободного хлора.

Неорганический анализ нередко осложняется имеющимися в пробе органическими веществами главным образом природного происхождения. Органические вещества могут образовывать комплексы с определяемыми элементами, препятствующие осаждению или уменьшающие эффективность других аналитических приемов. Таким образом, проведение анализа обычно требует полного разрушения органической части пробы. Разрушение проводят «сухим» или «мокрым» методами. «Сухие» методы включают прокаливание пробы на пламени горелки, в муфельной печи, в трубчатой печи, в токе кислорода или сжигание в «бомбе». При сжигании по «мокрому» методу пробу длительное время обрабатывают концентрированной азотной кислотой или смесью азотной и серной кислот нередко с добавкой окислителя (хлората, перманганата и др.).

При разложении некоторых материалов, например силикатов, различных горных пород, огнеупоров и т. д., для полного растворения пробы обработки растворителем бывает недостаточно. В этих случаях для вскрытия пробы применяют **сплавле**ние

с различными плавнями. В качестве обычных плавней используют соединения щелочных металлов — их карбонаты, бораты, пероксиды и др. (щелочные плавни) или гидросульфаты, пиросульфаты и т. д. (кислотные плавни). При сплавлении обычно происходит разложение анализируемого вещества, часто сопровождающееся окислением компонентов пробы кислородом воздуха. Для усиления окисляющего действия плава в него иногда вводят нитраты, хлораты или другие окислители. Масса после сплавления легко растворяется в воде или в разбавленных минеральных кислотах.

Выбор плавня зависит от состава анализируемой пробы. Силикаты, фосфаты и другие окисленные минералы обычно сплавляют с карбонатом натрия или со смесью карбонатов натрия и калия. Танталаты, ниобаты и многие оксиды сплавляют с пиросульфатом и т. д. Применяют и другие плавни. Иногда эффективным оказывается сплавление с оксидом или карбонатом свинца, основным нитратом висмута, борной кислотой и т. д. Нередко приходится применять комбинированные способы вскрытия пробы; сначала проводят кислотную обработку взятой пробы при нагревании, а затем нерастворившийся остаток сплавляют с подходящим плавнем.

Разделение. Метод разделения выбирают в зависимости от свойств определяемого соединения и мешающих элементов, а также от того, какой метод анализа предполагается использовать: гравиметрический, титриметрический или какой-либо другой. В практике используют химические, физические и физико-химические способы разделения. К химическим относятся главным образом методы осаждения, основанные на различной растворимости веществ, к физическим — отгонка, сублимация, плавление и т. д., к физико-химическим — экстракция, ионный обмен, хроматография и некоторые другие. Более подробно методы разделения будут рассмотрены в дальнейшем.

Количественное измерение. При количественном измерении определяют интенсивность аналитического сигнала, т. е. численное значение свойства, связанное с содержанием анализируемого компонента. В гравиметрическом анализе интенсивностью аналитического сигнала является масса высушенного или прокаленного осадка, в титриметрическом — объем раствора, израсходованный на реакцию, в фотометрическом — интенсивность окраски раствора (оптическая плотность) и т. д. По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе. Уравнение связи выражает зависимость между интенсивностью аналитического сигнала (измеряемой величиной) и содержанием анализируемого компонента:

$$P=f(c),$$

где P — интенсивность аналитического сигнала; c — концентрация.

Вид функциональной зависимости определяется главным образом особенностями аналитического сигнала. Зависимость может быть линейной, логарифмической и т. д. В качестве уравнения связи могут быть использованы как теоретически обоснованные соотношения, так и эмпирически найденные зависимости между интенсивностью сигнала и концентрацией.

Расчет результатов анализа. Это заключительный этап анализа. Расчет результатов основан на использовании несложных формул и принципиальных затруднений обычно не вызывает. Тем не менее этот этап требует самого серьезного внимания, поскольку погрешность в расчете ведет к неверному результату, так же как и небрежное или неправильное выполнение других операций анализа.

В последующих главах этот вопрос будет рассмотрен более конкретно.

А. Теоретические основы аналитической химии

Подавляющее большинство химических реакций, которые применяются в гравиметрических, титриметрических и многих физико-химических методах анализа, протекает в растворе. Это реакция кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, осаждения малорастворимых соединений и т. д. Закономерности, управляющие протеканием этих реакций, являются наиболее важной составной частью теоретических основ химических (гравиметрических и титриметрических) и некоторых физико-химических методов анализа. Поэтому изложение теоретических основ аналитической химии начинается с рассмотрения процессов в растворе. Теоретические основы оптических и других физико-химических методов анализа будут рассмотрены позднее.

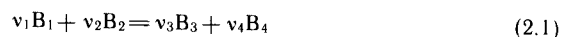
Глава 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Каждую химическую реакцию можно характеризовать с двух точек зрения: термодинамической и кинетической. С точки зрения термодинамики реакция характеризуется состоянием равновесия, когда в системе при данной температуре и постоянстве других внешних условий устанавливаются неизменные во времени равновесные концентрации участников реакции. Кинетика характеризует скорость протекания химической реакции, скорость ее приближения к состоянию равновесия. Большинство реакций аналитической химии протекает в растворе с большой скоростью и быстро приходит к состоянию химического равновесия.

В самом общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой



где ν — стехиометрические коэффициенты; B_1 и B_2 — исходные вещества, B_3 и B_4 — продукты реакции.

Когда процессы взаимодействия растворенных веществ с растворителем и между собой придут в состояние равновесия, в растворе установятся равновесные концентрации.

При постоянных температуре и давлении равновесные концентрации не изменяются во времени сколь угодно долго. Равновесная концентрация вещества зависит от его общей или исходной концентрации и расхода вещества на протекание химической реакции или реакций до установления равновесия. Общая концентрация вещества в растворе обычно обозначается как c^0 , а равновесная — как c , нередко в качестве символа равновесной концентрации используют также квадратные скобки $[]$, в которые заключают формулу вещества. Если, например, c_B^0 — исходная концентрация вещества В, то его равновесная концентрация будет c_B или $[B]$. В растворе устанавливается равновесие между всеми формами существования вещества В. Сумма всех равновесных форм будет равна общей концентрации вещества В в растворе. Например, в растворе H_2S устанавливается равновесие между молекулами H_2S и ионами HS^- и S^{2-} . Очевидно,

$$c_{H_2S}^0 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]. \quad (2.2)$$

Соотношение типа (2.2) называют уравнением материального баланса. В растворе соблюдается также условие электронейтральности:

$$\sum c_i z_i = 0,$$

где c_i — концентрация иона; z_i — его заряд.

Концентрация растворенного вещества может быть выражена в разных единицах: количеством вещества (моль) в 1 л раствора (моль/л), числом граммов вещества в 1 л раствора (г/л), числом граммов вещества в 100 г раствора (массовая доля или процентное содержание) и т. д. В СИ моль является основной единицей количества вещества.

! Моль — это количество вещества, содержащее столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12.

Под реальными частицами следует понимать атомы, ионы, молекулы, радикалы, электроны и т. п., а под условными частицами — такие, как, например, $1/2 H_2SO_4$, $1/5 KMnO_4$ и т. д. При использовании моля как единицы количества вещества следует четко указывать, какие именно частицы имеются в виду.

Молярная концентрация $c(X)$ — отношение количества вещества X (моль) к объему раствора. В СИ основной единицей является молярная концентрация моль/м³, а рекомендуемой для практики единицей является моль/дм³ или моль/л. Термин «молярная концентрация» распространяется на концентрацию любых частиц, например молярная концентрация молекул, молярная концентрация ионов и т. п. Например, $c(HCl) = 0,1$ моль/л, $c(H^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Использование термина «молярность» не рекомендуется. Однако термин «молярный» сохраняется.

Термодинамической характеристикой реакции (2.1) является константа равновесия

$$K^0 = \frac{a_{B_3}^{\nu_3} a_{B_4}^{\nu_4}}{a_{B_1}^{\nu_1} a_{B_2}^{\nu_2}}, \quad (2.3)$$

где a — активность участников реакции.

При постоянных температуре и давлении константа равновесия сохраняет постоянство и не зависит от концентрации участников реакции. Очевидно, чем больше численное значение константы равновесия, тем больше сдвинуто равновесие реакции в правую сторону, т. е. в сторону образования продуктов реакции.

Активность связана с концентрацией вещества (c) соотношением

$$a = \gamma c, \quad (2.4)$$

где γ — коэффициент активности.

С учетом (2.4) уравнение (2.3) принимает вид

$$K^0 = \frac{c_{B_3}^{\nu_3} c_{B_4}^{\nu_4}}{c_{B_1}^{\nu_1} c_{B_2}^{\nu_2}} \cdot \frac{\gamma_{B_3}^{\nu_3} \gamma_{B_4}^{\nu_4}}{\gamma_{B_1}^{\nu_1} \gamma_{B_2}^{\nu_2}} = K \frac{\gamma_{B_3}^{\nu_3} \gamma_{B_4}^{\nu_4}}{\gamma_{B_1}^{\nu_1} \gamma_{B_2}^{\nu_2}} = K \Pi_\gamma, \quad (2.5)$$

где через Π_γ обозначено произведение коэффициентов активности.

Величину

$$K = \frac{c_{B_3}^{\nu_3} c_{B_4}^{\nu_4}}{c_{B_1}^{\nu_1} c_{B_2}^{\nu_2}},$$

называют концентрационной или стехиометрической константой равновесия, отмечая тем самым, что в выражение константы равновесия входят не активности, а концентрации веществ, выраженные в моль/л.

Коэффициент активности γ характеризует неидеальность реальных растворов, т. е. отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных. С уменьшением концентрации растворенного вещества его коэффициент активности приближается к единице и в предельно разбавленном растворе $\gamma = 1$, а

$$a = c, \quad c \rightarrow 0$$

Теоретические расчеты коэффициентов активности основаны на представлениях, которые раскрывают природу сил, вызывающих отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных. Для расчета коэффициентов активности ионов используется теория Дебая—Хюккеля. По этой теории ион в растворе рассматривается как заряженная частица, окруженная ионной атмосферой преимущественно из противоположно заряженных ионов, а взаимодействие иона с ионной атмосферой имеет электростатический (кулоновский) характер. Коэффициенты активности зависят от заряда иона и параметров ионной атмосферы; ее размеров и плотности. Параметры ионной атмосферы определяются ионной силой раствора I , вычисляемой как полусумма произведений концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (2.6)$$

На основании этой теории были получены выражения для расчета коэффициента активности.

В разбавленных растворах ($I \leq 10^{-2}$) коэффициент активности иона рассчитывается по предельному закону Дебая:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2}, \quad (2.7)$$

где A — величина, вычисляемая теоретически.

Она зависит от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя и некоторых других его свойств. Для водных растворов и 25°C $A = 0,509$. При средних концентрациях раствора ($I = 0,5 \dots 0,8$) коэффициент активности иона может быть рассчитан по уравнению Дэвис, также основанному на теории Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (2.8)$$

Одним из недостатков уравнения (2.8) является то, что в соответствии с этим уравнением коэффициент активности неэлектролита оказывается равным единице при всех значениях ионной силы (если $z_i^2 = 0$, то $\lg \gamma = 0$ и $\gamma = 1$), а это противоречит известным эффектам всаливания—высаливания, т. е. изменению растворимости электронейтральных веществ под действием электролитов. Однако для большинства химико-аналитических расчетов это не имеет существенного значения и коэффициенты активности неэлектролитов обычно принимаются равными единице. Для разбавленных растворов это соблюдается вполне строго.

Термодинамическая константа равновесия, определяемая уравнением (2.3), не зависит от концентрации раствора или наличия в нем каких-либо растворенных веществ. Если произведение коэффициентов активности Π_γ в выражении (2.5) будет оставаться постоянным, то, очевидно, и концентрационная константа равновесия K останется постоянной, хотя ее численное значение может и не совпадать с величиной K^0 , поскольку произведение коэффициентов активности может не совпадать с единицей. Коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора, поэтому при постоянной ионной силе концентрационная константа равновесия будет также оставаться постоянной. Это имеет важное практическое значение, позволяя проводить расчеты равновесий в растворах электролитов по концентрациям, а не по активностям реагирующих частиц.

Уравнение, связывающее концентрационную и термодинамическую константы равновесия и учитывающее ионную силу, можно получить логарифмированием уравнения (2.5) и сочетанием полученного выражения с (2.8):

$$\lg K^0 = \lg K + \nu_3 \lg \gamma_3 + \nu_4 \lg \gamma_4 - \nu_1 \lg \gamma_1 - \nu_2 \lg \gamma_2. \quad (2.9)$$

Подставляем в выражение (2.9) уравнение (2.8) и после небольшого упрощения получаем:

$$\lg K^0 = \lg K - A(v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2) \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (2.10)$$

(У, у и z вместо индекса B_n для простоты поставлен индекс n .) Обозначим выражение в первой скобке как $\Delta v z^2$:

$$\Delta v z^2 = (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2)$$

и подставим его в уравнение (2.10):

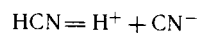
$$\lg K^0 = \lg K - A \Delta v z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right)$$

или

$$\lg K = \lg K^0 + A \Delta v z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right). \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) показывает, что характер влияния ионной силы на концентрационную константу равновесия определяется знаком множителя $\Delta v z^2$. При $\Delta v z^2 > 0$ константа равновесия с ростом ионной силы будет возрастать, при $\Delta v z^2 < 0$ будет уменьшаться, а при $\Delta v z^2 = 0$ становится независимой от ионной силы. Рассмотрим несколько примеров.

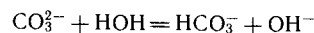
1. Диссоциация слабой кислоты



$$\Delta v z^2 = z_{\text{H}^+}^2 + z_{\text{CN}^-}^2 - z_{\text{HCN}}^2 = 1 + 1 - 0 = 2.$$

Константа диссоциации кислоты с ростом ионной силы будет увеличиваться. Увеличение силы кислоты в присутствии электролитов получило название *солевого эффекта**.

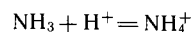
2. Диссоциация слабого основания



$$\Delta v z^2 = z_{\text{HCO}_3^-}^2 + z_{\text{OH}^-}^2 - z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 = 1 + 1 - 4 = -2.$$

Константа равновесия этого процесса с ростом ионной силы будет уменьшаться.

3. Протонирование слабого основания



$$\Delta v z^2 = z_{\text{NH}_4^+}^2 - z_{\text{H}^+}^2 = 1 - 1 = 0.$$

Константы равновесия так называемых изозарядных реакций ($\Delta v z^2 = 0$) зависят от ионной силы в значительно меньшей степени, чем константы реакций, у которых $\Delta v z^2 \neq 0$.

Строгий подход к расчету равновесий в реальных растворах электролитов предполагает учет не только величины ионной силы, но и природы электролита, создающего или поддерживаю-

щего ионную силу. Такие электролиты называют *фоновыми* или *поддерживающими*, или иногда индифферентными или посторонними. Особенно заметно влияет природа фонового электролита на состояние равновесий в растворе в области значений ионной силы, превышающих единицу. При очень высоких значениях ионной силы коэффициенты активности ионов с ростом ионной силы начинают возрастать и часто превышают единицу. Область очень высоких значений ионной силы в данном учебнике рассматриваться не будет.

Протекание аналитической реакции в растворе часто осложняется конкурирующими реакциями, в которые вступает один или несколько участников основного процесса. Это могут быть реакции взаимодействия катиона с компонентом буферного раствора, аниона слабой кислоты с протоном и т. д. В этом случае для расчета равновесий в растворе удобно использовать так называемые *условные константы равновесия*, которые относятся к фиксированной концентрации какого-либо компонента или компонентов раствора, например к постоянному значению pH. Условные константы равновесия связаны с концентрационными, или термодинамическими, простыми соотношениями. Практическое применение условных констант равновесия будет рассмотрено позднее.

2.2. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Влияние температуры на константу равновесия в самом общем виде можно описать точными и строгими термодинамическими соотношениями. Температурная зависимость констант равновесия выражается уравнением изобары реакции (название «изобара» указывает на условие постоянства давления при дифференцировании):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.12)$$

где $\ln K$ — натуральный логарифм константы равновесия K ; ΔH — изменение энтальпии в результате реакции (тепловой эффект реакции); R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; у эндотермических реакций ΔH положительно, у экзотермических — отрицательно.

Уравнение (2.12) показывает, что в зависимости от знака теплового эффекта реакции константа равновесия может увеличиваться или уменьшаться. Температурная зависимость констант равновесия может иметь экстремум, т. е. с ростом температуры может увеличиваться или уменьшаться только до какой-то температуры, а затем начинает изменяться в обратном направлении. Так, например, диссоциация муравьиной кислоты максимальна при 24,4°C, уксусной — при 22,5°C, диссоциация воды с повышением температуры возрастает только до 238,8°C, после чего начинает уменьшаться.

* Термин «солевой эффект» имеет более широкую применимость. Под этим термином имеются в виду эффекты, вызываемые отличиями коэффициентов активности участников реакции от единицы (увеличение силы кислоты, возрастание растворимости малорастворимых соединений и т. д.).

2.3. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Константа равновесия является фундаментальной термодинамической характеристикой химической реакции. Она связана с одной из основных термодинамических функций — энергией Гиббса простым соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0, \quad (2.13)$$

где ΔG^0 — изменение стандартной энергии Гиббса.

Уменьшение энергии Гиббса является движущей силой химической реакции.

Величина ΔG^0 может быть рассчитана на термодинамических данных по уравнению

$$\Delta G^0 = \sum \Delta_f G^0_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta_f G^0_{\text{исх. в-ва}}, \quad (2.14)$$

где $\sum \Delta_f G^0_{\text{продукты реакции}}$ — сумма стандартных энергий Гиббса образования веществ, являющихся продуктами реакции; $\sum \Delta_f G^0_{\text{исх. в-ва}}$ — сумма стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ; суммирование в обоих случаях должно проводиться с учетом стехиометрических коэффициентов.

Совместное решение уравнений (2.13) и (2.14) при известных $\Delta_f G^0$ дает логарифм константы равновесия. Данные по стандартным энергиям Гиббса образования различных веществ имеются в термодинамических справочниках.

2.4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ

! Скоростью химической реакции называется изменение концентрации вещества в ходе реакции в единицу времени или, точнее, производную концентрации вещества по времени при постоянных температуре и давлении.

Например, скорость реакции



можно выразить как прирост концентрации вещества в единицу времени или

$$v = \frac{dc_{AB}}{dt}.$$

Раздел химической науки, занимающийся изучением скоростей химических реакций, называют химической кинетикой или кинетикой химических реакций. Кинетическое уравнение связывает скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ. Для реакции (2.15) кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d[AB]}{dt} = kc_A c_B. \quad (2.16)$$

Множитель k в уравнении (2.16) называется константой скорости реакции. Эта величина характеризует скорость

реакции при концентрации каждого реагента, равной единице. Концентрация вещества в кинетическом уравнении может находиться в некоторой (иногда дробной) степени. Сумма показателей степеней, с которыми концентрации реагирующих веществ входят в кинетическое уравнение, называют порядком реакции. Реакции в растворе часто имеют первый или второй порядок. Если скорость реакции остается постоянной при всех концентрациях реагентов, процесс является реакцией нулевого порядка.

Различие в скоростях протекания химических реакций очень велико: константы скорости реакций первого порядка охватывают интервал примерно от 10^{-7} до 10^8 с^{-1} , второго порядка — от 10^{-7} до $10^{11} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Это означает, что некоторые химические реакции протекают за ничтожные доли секунды (например, реакции взаимодействия сильных кислот с сильными основаниями), а некоторые реакции окисления — восстановления завершаются лишь за несколько часов или суток или за еще более длительный промежуток времени.

С повышением температуры скорость реакции увеличивается. По эмпирическому правилу Аррениуса при нагревании на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT},$$

где e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации; A — предэкспонента, или частотный фактор. Он связан с числом соударений реагирующих частиц между собой.

Скорость реакции существенно зависит также от наличия в растворе катализаторов, ингибиторов и веществ, обладающих промотирующим действием. Катализаторы, как известно, увеличивают скорость химической реакции, ингибиторы ее замедляют, а промоторы увеличивают активность или избирательность катализатора. Все эти эффекты используются в химико-аналитических целях.

!

Вопросы

1. Численные значения каких величин (константа диссоциации, кислотность раствора, степень диссоциации) изменятся и в какую сторону (уменьшатся или увеличатся), а какие останутся неизменными при 5-кратном разбавлении 0,1 М водных растворов: а) CH_3COOH ; б) HCl ; в) KCl ; г) NH_3 ?

2. От каких факторов зависит концентрационная (стехиометрическая) константа равновесия и от каких термодинамическая: а) концентрация участников реакции; б) добавление в раствор продуктов реакции; в) ионная сила раствора; г) температура?

3. У какой реакции константа равновесия зависит от ионной силы в наибольшей степени и у какой в наименьшей:

- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$
- $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$
- $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4$
- $\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+}$



Задачи

1. Рассчитать ионную силу раствора, полученного при смешении равных объемов 1 М НСl и 0,5 М NaOH. Ответ: 0,50.

2. Рассчитать ионную силу раствора, полученного при растворении 0,12 г металлического натрия в 100 мл воды. Ответ: 0,052.

Глава 3

РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.1. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ БРЕНСТЕДА — ЛОУРИ

Содержание понятий «кислота» и «основание» в процессе развития химической науки существенно менялось, оставаясь одним из основных вопросов химии. По теории Аррениуса — Оствальда кислотой называлось электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциировало с образованием иона водорода H^+ , а основанием — вещество, которое диссоциировало с образованием иона OH^- . Однако представления теории кислот и оснований Аррениуса — Оствальда оказались неприменимыми ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах НСl нельзя было обнаружить никаких ионов, в том числе и ионов водорода, однако металлы в этом растворе растворялись с выделением газообразного водорода, кислотно-основные индикаторы изменяли свой цвет так же, как под действием кислот, и т. д., т. е. несмотря на отсутствие ионов водорода растворы проявляли свойства кислот. Недостатки теории Аррениуса — Оствальда сказывались и при применении ее к водным растворам некоторых соединений. Так, например, соли слабых кислот проявляли в водном растворе свойства оснований (Na_2CO_3 , KCN , Na_3PO_4 и т. д.), а кислые соли многоосновных кислот часто выступали как кислоты (NaH_2PO_4 , KHSO_4 и т. д.).

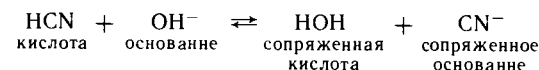
Более общей теорией кислот и оснований явилась протолитическая теория Бренстеда — Лоури (1923).

! В протолитической теории кислотами называются вещества, способные отдавать протон другому веществу, а основаниями — вещества, способные принимать протон.

По этому определению круг веществ, называемых кислотами, значительно расширился. К кислотам стали также относить такие частицы, как NH_4^+ , HSO_4^- , а к основаниями — CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и т. д. Все реакции кислотно-основного взаимодействия по этой теории состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого процесса образуется пара новых частиц, одна из которых опять способна отдавать протон, а другая его присоединять. Таким образом кислота оказывается в равновесии с сопряженным основанием, а основание — с сопряженной кислотой:

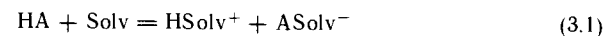


Например:



Соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются амфипротными или амфолитами. Амфолитом является, например, вода, поскольку она может принимать протон и его отдавать, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, как, например, HPO_4^{2-} , HC_2O_4^- и т. д., которые могут и присоединять, и отдавать протон.

Существенным достоинством протолитической теории является учет влияния растворителя на процесс кислотно-основного взаимодействия. Диссоциацию кислоты НА в растворителе Solv можно представить схемой

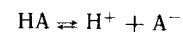


Константа этого равновесия

$$K_{\text{НАSolv}} = \frac{a_{\text{НСolv}^+} a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{НА}} a_{\text{Solv}}}$$

отличается от обычного выражения константы диссоциации кислоты множителем a_{Solv} в знаменателе. При рассмотрении диссоциации разных кислот в каком-то одном растворителе этот множитель остается одинаковым во всех системах, поэтому он обычно включается в константу. Однако при исследовании диссоциации кислот в разных растворителях активность растворителя имеет самостоятельное значение.

Состояние равновесия (3.1) зависит как от способности кислоты НА отдавать протон, так и от способности растворителя его принимать. Для характеристики этих свойств НА и Solv была выбрана гипотетическая среда с бесконечно большой величиной диэлектрической проницаемости. Способность кислоты НА к отщеплению протона по схеме



в этой среде характеризуется константой диссоциации K_{HA} , а способность к диссоциации кислоты HSolv^+



константой диссоциации K_{HSolv^+} . Гипотетические константы K_{HA} и K_{HSolv^+} называют константами собственной кислотности кислот.

Константа равновесия (3.1) будет равна

$$K_{\text{HASolv}} = \frac{a_{\text{HSolv}^+} a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{Solv}}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} f_{\text{Solv}}, \quad (3.2)$$

где f_{Solv} учитывает переход от гипотетической среды с бесконечно большой величиной диэлектрической проницаемости к данному растворителю Solv .

При логарифмировании (3.2) и подстановке теоретического выражения для f_{Solv} получаем основное уравнение протолитической теории:

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} + \frac{e^2 N_A}{4,6RT\epsilon} \left(\frac{2z_{\text{HA}} - 1}{r_{\text{A}^-}} - \frac{2z_{\text{HSolv}^+} - 1}{r_{\text{Solv}}} \right), \quad (3.3)$$

где e — заряд электрона; N_A — постоянная Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; ϵ — диэлектрическая проницаемость; z — заряд частицы; r — ее радиус.

Если исходная кислота HA заряда не имеет (например, HF в водном растворе), то очевидно, $z_{\text{HA}} = 0$; $z_{\text{HSolv}^+} = 1$ и уравнение (3.3) переходит в

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} + \frac{e^2 N_A}{4,6RT\epsilon} \left(-\frac{1}{r_{\text{A}^-}} - \frac{1}{r_{\text{Solv}}} \right). \quad (3.4)$$

При соблюдении примерного равенства $r_{\text{A}^-} \cong r_{\text{Solv}}$ соотношение (3.4) принимает вид

$$\text{p}K_{\text{HSolv}} = A + \frac{B}{\epsilon}, \quad (3.5)$$

где A и B — константы.

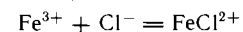
Связь $\text{p}K$ кислоты с обратной величиной диэлектрической проницаемости растворителя была экспериментально установлена еще до появления теории Бренстеда—Лоури, как правило, Каблукова—Нернста—Томсена. Многочисленные отклонения от уравнения (3.5) связаны с несовершенством теории, не учитывающей специфичность химического взаимодействия. Линейная зависимость $\text{p}K$ от $1/\epsilon$ обычно соблюдается лишь в ряду растворителей близкой химической природы (например, в ряду спиртов).

Были разработаны также другие теории кислот и оснований: теория сольвосистем, электронная теория Льюиса, теория Усановича и др. Большой вклад в развитие теории и практическое использование реакций кислотно-основного взаимодействия внесли работы А. И. Шатенштейна, Н. А. Измайлова и других отечественных ученых.

3.2. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ЛЬЮИСА, ТЕОРИЯ УСАНОВИЧА И ДРУГИЕ ТЕОРИИ

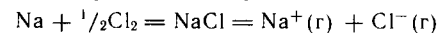
Электронная теория кислот и оснований Льюиса отвергает «культ протона». Она основывается на рассмотрении электронного строения частиц и не считает наличие водорода

обязательным признаком кислоты. Кислотами, по Льюису, являются частицы с незаполненной внешней электронной оболочкой, а основаниями — частицы со свободной парой электронов. Таким образом, кислоты Льюиса (в литературе их часто называют сокращенно как L -кислоты) выступают как акцепторы электронной пары, а основания Льюиса — как доноры. Происходит обобществление электронной пары основания, что принципиально отличает реакции кислотно-основного взаимодействия от реакций окисления — восстановления, в которых окислитель полностью забирает себе электроны восстановителя. Конечно, протон и в теории Льюиса остается кислотой, поскольку является акцептором электронов. К кислотам Льюиса в соответствии с определением относятся также катионы металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ и др., молекулы типа BF_3 , SO_3 , SnCl_4 , TiCl_4 и т. д. Многие реакции, которые по теории Льюиса следует называть реакциями кислотно-основного взаимодействия, известны как реакции образования координационных соединений, например:



Электронная теория значительно расширила понятие о кислотах и основаниях, позволив интерпретировать некоторые свойства веществ с единой точки зрения, однако эта теория имеет и недостатки. Одно из основных возражений против теории Льюиса заключается в том, что в этой теории для отнесения вещества к кислоте или основанию используется механизм его образования, что ставит классификацию в тесную зависимость от взглядов на природу химической связи.

Еще более общий характер, чем теория Льюиса, имеет теория Усановича. Кислотами он предложил называть вещества, способные отдавать любые катионы, в том числе протоны и другие электроположительные частицы, и присоединять любые анионы, а основаниями — вещества, способные отдавать анионы или другие электроотрицательные частицы, включая электроны, и присоединять протоны. Включение электрона в рассматриваемое определение сделало окислительно-восстановительные процессы частным случаем кислотно-основного взаимодействия и это явилось предметом критики. Например, по теории Усановича кислотно-основной реакцией является взаимодействие металлического натрия с газообразным хлором:



Натрий по этой теории является основанием, так как отдает электроотрицательную частицу — электрон, но в то же время он образует электроположительную частицу — катион Na^+ и поэтому должен считаться кислотой.

3.3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Химическая теория растворов Д. И. Менделеева рассматривает растворитель не только как среду, в которой протекает реакция, но и как непосредственного участника химического процесса. Как среда для протекания реакции растворитель обычно характеризуется диэлектрической проницаемостью. Как участника реакции кислотно-основного взаимодействия растворитель можно характеризовать его донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону. Конечно, эти свойства не исчерпывают своеобразия и природу растворителя, поскольку существует еще и специфическое взаимодействие.

При классификации по донорно-акцепторным свойствам обычно выделяют протонные и апротонные растворители. Протонные растворители обладают донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону, т. е. могут отдавать или принимать протон и таким образом участвовать в процессе кислотно-основного взаимодействия. Апротонные растворители не проявляют кислотно-основных свойств и не вступают в протолитическое равновесие с растворенным веществом. Эта классификация в известной степени остается условной, так как большое значение имеет природа растворенного вещества. Например, обычно считающийся апротонным бензол в растворе амида натрия в аммиаке проявляет кислотные свойства. Однако для очень многих аналитически важных систем классификация вполне оправдывается.

Протонные растворители принято подразделять на кислотные (или протогенные), основные (или протофильные) и амфотерные (амфипротные). Для кислотных растворителей характерны протоно-донорные свойства, для основных — протоно-акцепторные, а амфотерные обладают и теми и другими.

Кислотные растворители характеризуются четко выраженной склонностью к отдаче протонов. К этой группе растворителей относятся безводные муравьиная, уксусная, хлоруксусная, фторуксусная, серная, фосфорная и другие кислоты, гликоли и т. д. Однако отнесение того или иного растворителя к группе протогенных еще не говорит о том, что растворитель не может присоединить протон. У протогенных растворителей склонность к отдаче протона значительно превышает склонность к его присоединению. Например, такой типично протогенный растворитель, как CH_3COOH , ведет себя по отношению к H_2SO_4 как основание, т. е. присоединяет протон от серной кислоты. От амфотерных растворителей уксусная кислота и другие протогенные растворители отличаются явным преобладанием протоно-донорных свойств над протоно-акцепторными.

Основные растворители имеют явно выраженный основной характер, т. е. склонны к присоединению протонов. Ти-

пичными представителями протофильных растворителей являются NH_3 , NH_2OH , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCONH_2 , CH_3CONH_2 и др. Однако основные растворители могут и отдавать протон партнеру, обладающему более сильным протонным сродством. От амфотерных протофильные растворители отличаются более ярко выраженной способностью принимать, а не отдавать протон.

Амфотерные растворители проявляют слабо выраженный кислотно-основной характер, т. е. они являются более слабыми кислотами, чем протогенные, и более слабыми основаниями, чем протофильные. К амфотерным растворителям относят воду, спирты, кетоны и др. Резкую границу между амфотерными и протогенными или протофильными растворителями провести трудно, так как на характер кислотно-основного взаимодействия и на направление процесса существенное влияние оказывают кислотно-основные свойства взаимодействующего партнера.

У апротонных растворителей отсутствуют явно выраженные протоно-донорные или протоно-акцепторные свойства. У них небольшая величина диэлектрической проницаемости и низкий или нулевой электрический дипольный момент. Растворенные вещества в апротонных растворителях заметно не диссоциируют. Апротонными растворителями являются бензол, хлороформ, тетрагидрофуран, углерод, сероуглерод, циклогексан и др.

К апротонным относятся также растворители, которые называют полярными или диполярными апротонными растворителями. У этой группы растворителей более высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon > 15$) и электрический дипольный момент ($7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м и более). К ним относятся ацетон, нитрометан, диметилформамид, пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др. Кислотно-основные свойства этих растворителей выражены слабо, но все они сильно поляризованы. Помимо применения в аналитической химии диполярные апротонные растворители используют для проведения различных исследований в области кинетики, катализа, электрохимии и т. д., позволяя создавать наиболее благоприятные условия протекания реакций.

По влиянию на кислотно-основные свойства растворенного вещества растворители подразделяют на нивелирующие и дифференцирующие. В нивелирующих растворителях сила некоторых кислот, оснований и других электролитов становится примерно одинаковой, а в дифференцирующих — разной. Уравнивание силы электролитов в нивелирующих растворителях имеет не всеобщий характер: нельзя считать, например, что в нивелирующих растворителях все кислоты становятся сильными или все слабыми. Многие минеральные кислоты — хлорная, хлороводородная, бромоводородная, азотная и др. в водном растворе диссоциированы нацело с образованием H_3O^+ как продукта взаимодействия кислоты с водой. Вода оказывает нивелирующее действие на силу сильных кислот.

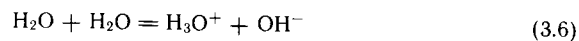
Очевидно, чем сильнее выражены протоно-акцепторные свойства растворителя, тем на более широкий круг кислот будет распространяться его нивелирующее действие. Например, жидкий аммиак, обладающий более сильными протофильными свойствами, чем вода, является нивелирующим растворителем не только для сильных, но и для слабых кислот. Аналогично объясняется нивелирующее действие протогенных растворителей по отношению к основаниям.

В дифференцирующих растворителях проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и других электролитов. Многие кислоты и основания, полностью диссоциированные в водном растворе, существенно различаются по силе в дифференцирующих растворителях. Например, дифференцирующим эффектом по отношению к сильным кислотам обладает безводная уксусная кислота и другие слабые акцепторы протонов. Понятие о дифференцирующем растворителе не является абсолютным, так как для одной группы веществ растворитель может быть дифференцирующим, а для другой — нивелирующим. Например, жидкий аммиак является дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, но нивелирующим по отношению к кислотам. Более универсальным дифференцирующим эффектом обладают дипольные апротонные растворители, под влиянием которых изменяется сила и кислот, и оснований.

Кроме кислотно-основных многие растворители обладают и другими свойствами, представляющими интерес для аналитической химии. Довольно большая группа растворителей образует координационные связи с частицами растворенного вещества. Это так называемые координирующие растворители. Их подразделяют на донорные и акцепторные. Донорные образуют координационные связи с акцепторами электронных пар, а акцепторные с их донорами. Донорные свойства проявляют многие дипольные акцепторные растворители — они более энергично сольватируют катионы. Акцепторными являются многие протолитические растворители — более энергично они взаимодействуют с анионами. Эта классификация также не безусловна, так как в зависимости от условий взаимодействия и партнера растворитель может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства.

3.4. АВТОПРОТОЛИЗ

Измерениями электрической проводимости и другими методами было показано, что амфипротные растворители в очень небольшой степени диссоциированы. Например, вода диссоциирует по схеме



Константа этого равновесия может быть записана как

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

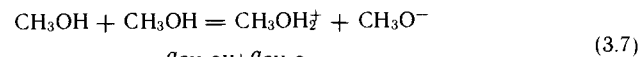
или

$$Ka_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}.$$

Поскольку активность растворителя при данной температуре постоянна, произведение $Ka_{\text{H}_2\text{O}}^2$ также остается постоянным. Это ионное произведение воды. Обычно оно обозначается символом $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или K_{W} :

$$K_{\text{W}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}.$$

В качестве другого примера можно привести автопротолиз метанола:



$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} a_{\text{CH}_3\text{O}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}^2},$$

откуда

$$Ka_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 = K_{\text{CH}_3\text{OH}} = a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} a_{\text{CH}_3\text{O}^-}.$$

Процессы типа (3.6) или (3.7) называют реакциями автопротолиза, а константы равновесия этих реакций — константами автопротолиза. Для амфипротного растворителя HSolv реакция автопротолиза может быть представлена в общем виде:

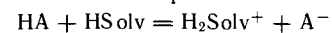


Как видно, в реакциях автопротолиза одна молекула растворителя выступает как кислота, а другая — как основание. Поэтому HSolv и Solv[−] так же, как и HSolv и H₂Solv⁺, представляют собой каждая сопряженную пару кислоты и основания. Ионы H₂Solv⁺ называют ионами лиония, а ионы Solv[−] — ионами лиата. Константа автопротолиза представляет собой произведение активностей ионов лиония и лиата:

$$K_{\text{HSolv}} = a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} a_{\text{Solv}^-}. \quad (3.8)$$

Константы автопротолиза являются очень важными термодинамическими характеристиками растворителя. Так же, как и константы диссоциации, они зависят от температуры и ионной силы. Показатель константы автопротолиза $pK_{\text{HSolv}} = -\lg K_{\text{HSolv}}$ непосредственно показывает протяженность шкалы кислотности в данном растворителе. Если взять интервал кислотности от $a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} = 1$ до $a_{\text{Solv}^-} = 1$, то интервал значений pH будет составлять от 0 до pK_{HSolv} , т. е. он будет равен 14,00 для воды, 17,31 для метанола, 12,22 для уксусной кислоты и т. д.

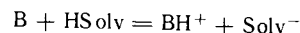
Константу протолитического равновесия



$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_{\text{HASolv}} a_{\text{HSolv}} \quad (3.9)$$

обычно называют константой кислотности.

Константу равновесия

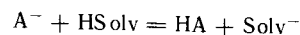


называют константой основности:

$$K_B^b = \frac{a_{BH^+} a_{Solv^-}}{a_B} = K_{BHSolv} a_{HSolv} \quad (3.10)$$

Как видно, в константу кислотности и константу основности входит активность растворителя.

Если в качестве основания В выступает анион A^- слабой кислоты НА, то протолитическое равновесие имеет вид



Константу этого равновесия

$$K_{A^-}^b = \frac{a_{HA} a_{Solv^-}}{a_{A^-}} = K_{AHSolv} a_{HSolv} \quad (3.11)$$

также называют константой основности A^- или константой основной диссоциации A^- .

При перемножении (3.9) и (3.11) и учете (3.8) получаем важное соотношение:

$$K_{HA} K_{A^-}^b = K_{HSolv} \quad (3.12)$$

Для водных растворов кислоты НА оно принимает вид

$$K_{HA} K_{A^-}^b = K_W \quad (3.13)$$

Например, для сопряженной пары NH_4^+/NH_3 в водном растворе

$$K_{NH_4^+} K_{NH_3}^b = K_W,$$

$$K_{NH_3}^b = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3}}.$$

В современных таблицах констант диссоциации обычно приводится только величина K_{HA} . Уравнение (3.12) позволяет получить величину $K_{A^-}^b$.

Автопротолиз воды и некоторых других растворителей изучен в широком интервале температур. Процесс диссоциации воды эндотермичен ($\Delta H_W = 56070$ Дж/моль), поэтому в соответствии с уравнением (2.12) с ростом температуры K_W увеличивается. Интегрирование уравнения (2.12) и подстановка численных данных ΔH ионизации воды дает уравнение температурной зависимости $\lg K_W$:

$$\lg K_W = 6,083 - 0,01706T - \frac{4471}{T}.$$

По этому уравнению были получены следующие значения ионного произведения воды при разных температурах:

Температура, °C . . .	0	10	20	30	50	80
K_W . . .	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$

Как видно, с увеличением температуры ионное произведение воды возрастает весьма существенно.

Для простоты записи гидратированный ион водорода обычно обозначают символом H^+ , а не H_3O^+ , и схему диссоциации воды записывают упрощенно:



и

$$a_{H^+} a_{OH^-} = [H^+] [OH^-] \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} = K_W \quad (3.15)$$

Уравнения (3.6) и (3.14) показывают, что при диссоциации воды образуется одинаковое число ионов H^+ и OH^- , т. е. в чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W}.$$

При комнатной температуре

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Из выражения ионного произведения воды следует, что в любом водном растворе всегда содержатся H^+ и OH^- -ионы, так как произведение их концентраций (или активностей) имеет хотя и малую, но конечную величину. Например, в 0,1 М NaOH концентрация ионов водорода при комнатной температуре составляет:

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

в 1 М HCl концентрация OH^- -ионов равна:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Удобной характеристикой кислотности раствора оказался водородный показатель, или pH, определяемый как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (3.16)$$

При проведении приближенных расчетов в уравнение (3.16) вместо активности ионов водорода подставляют их концентрацию.

При строгом подходе следовало бы отметить, что величины, имеющие размерность, не логарифмируются и под знаком логарифма в (3.16) находится относительная активность ($\tilde{a}_{H^+}$), или активность ионов водорода в данном растворе (a_{H^+}), отнесенная к его активности в стандартном растворе ($a_{H^+}^0$):

$$pH = -\lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^0} = -\lg \tilde{a}_{H^+}.$$

Аналогично для приближенных расчетов, когда активность заменяется концентрацией:

$$pH = -\lg \frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^0} = -\lg \tilde{c}_{H^+},$$

где c_{H^+} и $c_{H^+}^0$ — молярная концентрация ионов водорода в данном и стандартном растворах; c_{H^+} — относительная концентрация.

Поскольку активность ионов водорода в стандартном растворе равна единице, относительная активность a_{H^+} оказывается численно равной активности ионов водорода в данном растворе и, следовательно, для расчета pH ее можно логарифмировать. Молярная концентрация в стандартном растворе также равна единице, поэтому относительная концентрация в данном растворе совпадает с молярной концентрацией и для приближенного расчета pH в растворах невысоких концентраций можно брать логарифм этой величины. Эту оговорку всегда следует иметь в виду, когда производится логарифмирование.

Буква «р» часто используется как символ отрицательного десятичного логарифма

$$pX = -\lg X.$$

Например, $pK_w = -\lg K_w$, где K_w — ионное произведение воды, $pAg = -\lg a_{Ag^+}$, если a_{Ag^+} — активность ионов серебра, $pK = -\lg K$, где K — константа диссоциации, и т. д. Если уравнение (3.15) прологарифмировать и изменить знаки на обратные, получим

$$pH + pOH = pK_w$$

или при комнатной температуре

$$pH + pOH = 14,0.$$

Аналогичные преобразования уравнения (3.10) дают

$$pH = pOH = 1/2 \cdot 14,0 = 7,0.$$

Условие $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л или pH 7,0 характеризует нейтральную реакцию раствора при комнатной температуре. В кислых растворах $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $pH < 7,0$, в щелочных $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $pH > 7,0$.

С ростом температуры pH нейтрального раствора несколько уменьшается вследствие увеличения диссоциации воды и, например, при 80°C концентрация ионов водорода в нейтральном растворе равна: $[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-13}} = 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л, т. е. pH 6,3. В водных растворах условием нейтральности является, очевидно, взаимное равенство концентраций (или, более строго, активностей) H^+ - и OH^- -ионов при данной температуре.

3.5. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислотность раствора является одним из основных факторов, влияющих на протекание химических реакций, в связи с чем исследование и расчет равновесий в растворах кислот и оснований имеет большое практическое значение. Сильные кислоты и основания при всех концентрациях в растворе диссоциированы практически нацело, слабые кислоты и основания диссоциированы незначительно. Промежуточное положение занимают кислоты и основания средней силы.

Реакции кислотно-основного взаимодействия в растворе про-

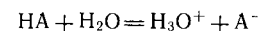
текают быстро и скорость реакций этого типа не является причиной каких-либо затруднений в анализе.

3.5.1. Одноосновные кислоты и основания

Сильными в водном растворе являются все галогеноводородные кислоты, за исключением HF, хлорная кислота, азотная кислота и некоторые другие. В водных растворах сильных кислот протолитическая реакция $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ целиком сдвинута вправо. Вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты ($c_{H^+} = c_{HA}$), а концентрация аниона этой кислоты не зависит от кислотности раствора. Например, в 0,1 М HCl концентрация ионов водорода равна 0,1 М и pH 1,0.

Сильными основаниями являются водные растворы гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов [NaOH, KOH, Ba(OH)₂ и т. д.]. Поскольку они диссоциированы также нацело, в растворах сильных оснований типа NaOH концентрация OH^- -ионов равна концентрации соответствующего гидроксида ($c_{OH} = c_{MOM}$, где M — щелочной металл).

Слабые кислоты и основания диссоциированы в водном растворе лишь частично. В водном растворе слабой кислоты HA существует равновесие:



или в более краткой форме:



Каждый из участников равновесия (3.17) гидратирован. Однако для упрощения записи используют, как правило, сокращенную форму без указания состава гидратных оболочек взаимодействующих частиц.

Равновесие (3.17) характеризуется константой диссоциации:

$$K_{HA}^0 = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = K_{HA} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HA^-}}{\gamma_{HA}}. \quad (3.18)$$

В первом приближении принимаем, что $K_{HA}^0 = K_{HA}$ и рассчитываем равновесные концентрации частиц в процессе (3.17). Если x — концентрация ионов H^+ и равная ей концентрация анионов A^- , то равновесная концентрация недиссоциированных молекул кислоты HA будет $(c_{HA}^0 - x)$, где c_{HA}^0 — общая концентрация кислоты. Подставим x и $(c_{HA}^0 - x)$ в уравнение (3.18):

$$K_{HA} = \frac{x \cdot x}{(c_{HA}^0 - x)} \quad (3.19)$$

и решим квадратное уравнение относительно x :

$$x = [H^+] = [A^-] = -\frac{K_{HA}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_{HA}}{2}\right)^2 + K_{HA} c_{HA}^0}. \quad (3.20)$$

Если $x \ll c_{\text{HNA}}^0$, то $c_{\text{HNA}}^0 - x \simeq c_{\text{HNA}}^0$ и решение уравнения (3.19) упрощается:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K c_{\text{HNA}}^0} \quad (3.21)$$

или в логарифмической форме:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HNA}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HNA}}^0. \quad (3.22)$$

Приближенное уравнение (3.21) широко используют в практических расчетах. В 0,1 М CH_3COOH концентрация ионов водорода по уравнению (3.21) равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Это соответствует $\text{pH} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = -(\bar{3},11)$, т. е. $\text{pH} 2,89$. Расчет показал справедливость сделанного допущения: $c_{\text{HNA}}^0 - x \simeq c_{\text{HNA}}^0$ так как действительно $0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3} \simeq 0,1$ с погрешностью менее 1,5%.

Чтобы оценить справедливость допущения $K_{\text{HNA}}^0 = K_{\text{HNA}}$ для 0,1 М CH_3COOH , рассчитаем ионную силу раствора I по формуле (2.6) и найдем концентрационную константу диссоциации $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ по уравнению (2.11):

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{A}^-} z_{\text{A}^-}^2) = \frac{1}{2}(1,32 \cdot 10^{-3} + 1,32 \cdot 10^{-3}) = 1,32 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76 - 2 \cdot 0,509 \left(\frac{\sqrt{1,32 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{1,32 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 1,32 \cdot 10^{-3} \right) = 4,74$$

или $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$, что достаточно близко к $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Расчет концентрации ионов водорода с использованием этой константы приводит к $[\text{H}^+] = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л или $\text{pH} 2,87$. Этот результат практически совпадает с предыдущим, что показывает справедливость допущения $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Можно отметить, что у одноосновных кислот эффект ионной силы невелик, поскольку разность квадратов зарядов Δz^2 , входящая в расчетное уравнение (2.11), невелика.

Степень диссоциации кислоты (α) может быть рассчитана по уравнению

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HNA}}^0} = \frac{\sqrt{K_{\text{HNA}} c_{\text{HNA}}^0}}{c_{\text{HNA}}^0} = \sqrt{\frac{K_{\text{HNA}}}{c_{\text{HNA}}^0}}.$$

В 0,1 М CH_3COOH степень диссоциации составляет:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,36 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 1,36 \%.$$

Однако допущение $c_{\text{HNA}}^0 - c_{\text{H}^+} \simeq c_{\text{HNA}}^0$ оправдывается не всегда или потому, что раствор кислоты очень разбавлен, или из-за большой величины константы диссоциации. В этих случаях следует решать квадратное уравнение по формуле (3.20).

Однако $[\text{H}^+]$ можно также рассчитать по формуле второго приближения:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HNA}}(c_{\text{HNA}}^0 - [\text{H}^+])}. \quad (3.23)$$

Оно получается из уравнения (3.19) без каких-либо допущений. Величину $[\text{H}^+]$ в первом приближении находят по соотношению (3.21), затем вычисляют $[\text{H}^+]$ по (3.23) и снова подстав-

ляют его в (3.23) в качестве $[\text{H}^+]$. Для получения точного результата обычно бывает достаточно сделать два приближения.

Рассчитаем в качестве примера концентрацию ионов водорода в 0,005 М CH_2ClCOOH . По уравнению (3.21) получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Результат показывает, что допущение $c^0 - [\text{H}^+] \simeq c^0$ в данном случае оказывается очень грубым, так как исходная концентрация кислоты в результате диссоциации уменьшилась более чем наполовину. Полученное значение $2,7 \cdot 10^{-3}$ используем для решения уравнения (3.23):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3}(5,0 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-3})} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Подстановка полученного значения в уравнение (3.23) дает

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3}(5,0 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-3})} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При точном решении уравнения по (3.21) найдена $[\text{H}^+] = 2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что практически не отличается от результата приближенного расчета.

Иногда при расчете равновесий с помощью уравнения (3.21) могут получиться физически нереальные значения концентрации ионов водорода. Например, рассчитанная концентрация ионов водорода может превышать концентрацию раствора взятой одноосновной кислоты. Такой результат получается, в частности, при расчете равновесия в 0,01 М растворе дихлоруксусной кислоты ($K = 5,0 \cdot 10^{-2}$): $[\text{H}^+] = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Нереальность результата показывает, что допущение $c_{\text{HNA}}^0 - [\text{H}^+] = c_{\text{HNA}}^0$ здесь вообще непригодно, даже в первом приближении. Этот пример является хорошей иллюстрацией одного из наиболее общих правил расчета ионных равновесий, которое предписывает выбирать в качестве неизвестной величины x наименьшую из всех равновесных концентраций в данной системе. Физическая нереальность значения $[\text{H}^+]$, полученного при условии $x = [\text{H}^+]$ и $c_{\text{HNA}}^0 - [\text{H}^+] \simeq c_{\text{HNA}}^0$, показывает, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты в действительности намного меньше, чем концентрация ионов водорода. В соответствии с правилом наименьшей концентрации обозначаем $x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}]$ и $[\text{H}^+] = c^0 - x$.

Подставляем эти концентрации в выражение константы диссоциации кислоты:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CHCl}_2\text{COO}^-]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]} = \frac{(c^0 - x)^2}{x} = 5,0 \cdot 10^{-2}. \quad (3.24)$$

При $c^0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ и $c^0 - x \simeq c^0$ получаем $5,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{x}$, откуда $x =$

$$= [\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для уточнения этой концентрации запишем уравнение (3.24) в виде

$$x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(c^0 - x')^2}{K}$$

и используем полученное значение $2,0 \cdot 10^{-3}$ в качестве x' :

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Повторяем расчет с вновь полученным значением x' :

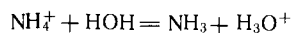
$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

И наконец,

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Результаты расчета показывают, что уже во втором приближении получаются достаточно точные значения равновесных концентраций.

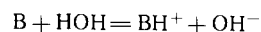
Так же рассчитывается рН раствора кислоты, имеющей заряд, например в растворе NH_4^+ . В водном растворе соли аммония устанавливается равновесие



Концентрацию ионов водорода, например в 0,1 М NH_4Cl , можно рассчитать по уравнению (3.21):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} c_{\text{NH}_4^+}^0} = \sqrt{5,77 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л и } \text{pH} 5,12.$$

Аналогично можно рассчитать равновесия в растворах слабых оснований. В растворе слабого основания В существует равновесие



Оно характеризуется константой основной диссоциации

$$K_B^b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}.$$

Проводя рассуждения, подобные тем, которые были сделаны при выводе уравнений (3.20) и (3.21), можно получить уравнения для расчета концентрации OH^- -ионов в растворе слабого основания, аналогично соответствующим уравнениям для расчета концентрации ионов H^+ в растворе слабой кислоты:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = -\frac{K_B^b}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_B^b}{2}\right)^2 + K_B^b c_{\text{B}}^0}. \quad (3.25)$$

Если $[\text{OH}^-] \ll c_{\text{B}}^0$, то $c_{\text{B}}^0 - [\text{OH}^-] \simeq c_{\text{B}}^0$ и уравнение (3.25) переходит в соотношение

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = \sqrt{K_B^b c_{\text{B}}^0}. \quad (3.26)$$

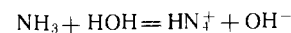
Концентрацию ионов водорода в этих растворах можно найти с помощью соотношения

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_B^b c_{\text{B}}^0}} \quad (3.27)$$

и, учитывая (3.13), получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{HA}}}{c_{\text{B}}^0}}. \quad (3.28)$$

Таким образом, равновесие в водном растворе NH_3 можно представить схемой



и концентрацию OH^- ионов, например, в 0,10 М NH_3 можно рассчитать по уравнению (3.26):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В этом растворе

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 5,68 \cdot 10^{-10}}{0,10}} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Уравнения (3.27) и (3.28) так же, как и уравнения (3.21) и (3.23), справедливы и для оснований, имеющих заряд. Например, в 0,10 М CH_3COONa концентрация ионов водорода по уравнению (3.28) будет равна:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{0,10}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

В условиях химического анализа раствор часто содержит смесь сильной и слабой кислоты или сильного и слабого основания. Рассчитаем концентрацию ионов водорода и ацетат-ионов в растворе 0,10 М CH_3COONa в присутствии 0,05 М HCl . Через x обозначим концентрацию ионов водорода, появившихся в растворе в результате диссоциации уксусной кислоты. Концентрация CH_3COO^- -ионов за счет этого процесса также будет равна x . Однако в этом растворе имеется 0,05 М HCl , диссоциированная нацело, поэтому равновесная концентрация ионов водорода в растворе будет равна $x + 0,05$, а недиссоциированных молекул уксусной кислоты $0,1 - x$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x + 0,05)x}{0,10 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}. \quad (3.29)$$

Решение этого квадратного уравнения никаких затруднений не вызывает, однако можно сделать некоторые упрощения. Ранее выполненный расчет показал, что в 0,1 М CH_3COOH концентрация ионов водорода составляет величину порядка 10^{-3} моль/л. Вполне обоснованным поэтому является допущение $x \ll 0,05$ и $0,05 + x \simeq 0,05$, а также $0,1 - x \simeq 0,1$. Эти допущения позволяют вместо уравнения (3.29) записать

$$\frac{0,05x}{0,10} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

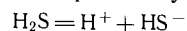
что вполне оправдывает сделанное допущение, т. е. концентрация ионов водорода в смеси сильной и слабой кислот практически целиком определяется концентрацией сильной кислоты. Как мож-

но видеть, введение соляной кислоты привело к резкому уменьшению концентрации ацетат-ионов в растворе (в несколько десятков раз). Таким образом, путем изменения кислотности раствора можно регулировать концентрацию аниона слабой кислоты в широких пределах. Эта возможность часто используется в практике аналитической химии.

Аналогичным путем можно показать, что концентрация OH^- ионов в смеси сильного и слабого основания практически целиком определяется концентрацией сильного основания.

3.5.2. Многоосновные кислоты и основания

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато и каждая ступень диссоциации характеризуется ступенчатой константой диссоциации. Например, диссоциация сероводородной кислоты по первой ступени



характеризуется первой константой диссоциации:

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} = K_1 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.30)$$

Схема диссоциации по второй ступени имеет вид



Константу диссоциации по этой ступени называют второй константой диссоциации сероводородной кислоты или константой кислотной диссоциации HS^- :

$$K_2^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}} = K_2 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}} \quad (3.32)$$

При перемножении (3.30) и (3.32) можно получить

$$K^0 = K_1^0 K_2^0 \text{ и } K = K_1 K_2.$$

Разница в ступенчатых константах диссоциации сероводородной кислоты при 25°C составляет шесть порядков: $K_1^0 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_2^0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$. При таком соотношении в константах диссоциации и небольшом численном значении K_1 для расчета концентрации ионов водорода в растворе H_2S можно ограничиться учетом диссоциации лишь по первой ступени и использовать уравнение (3.21). Принимаем в первом приближении, что $K_1^0 = K_1$, $K_2^0 = K_2$ и проводим расчет. В $0,1 \text{ M}$ H_2S концентрация ионов водорода будет равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_{\text{H}_2\text{S}}^0} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л или } \text{pH} 4,0.$$

Если x — концентрация сульфид-ионов, образовавшихся по схеме (3.31), то концентрация ионов водорода в растворе с учетом обеих ступеней диссоциации будет $1,0 \cdot 10^{-4} + x$, а концентрация гидросульфид-ионов $[\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} - x$. Подставляем эти равновесные концентрации в уравнение (3.32):

$$\frac{(1,0 \cdot 10^{-4} + x)x}{1,0 \cdot 10^{-4} - x} = 1,3 \cdot 10^{-13},$$

откуда

$$x = [\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Полученный результат показывает, что диссоциация сероводородной кислоты по второй ступени ничтожно мала вообще и намного меньше, чем диссоциация кислоты по первой ступени.

В растворах кислот, имеющих более высокие и более близкие одно к другому значения констант диссоциации, расчет производится методом последовательных приближений с использованием уравнения типа (3.23).

Найдем концентрацию продуктов ступенчатой диссоциации в $0,15 \text{ M}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, константы диссоциации которой составляют: $K_1^0 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ и $K_2^0 = 5,4 \cdot 10^{-5}$. Принимаем $K_1^0 = K_1$, $K_2^0 = K_2$ и в первом приближении не будем учитывать диссоциацию по второй ступени. Обозначим равновесные концентрации ионов, образовавшихся по первой ступени диссоциации, через x :

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \text{ и } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 - x.$$

Подставим эти концентрации в выражение первой константы диссоциации:

$$\frac{x^2}{0,15 - x} = 5,6 \cdot 10^{-2}.$$

Если

$$x \ll 0,15, \text{ то } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 - x \approx 0,15 \text{ и } x = [\text{H}^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Полученное значение подставляем в уравнение (3.23):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} (0,15 - 9,2 \cdot 10^{-2})} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Новая подстановка дает:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} (0,15 - 5,7 \cdot 10^{-2})} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Истинное значение $[\text{H}^+]$ находится в интервале $5,7 \cdot 10^{-2} < [\text{H}^+] < 7,2 \cdot 10^{-2}$. В качестве наиболее вероятного принимаем среднее арифметическое и получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} (0,15 - 6,5 \cdot 10^{-2})} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Этим результатом можно уже ограничиться, так как ясно, что следующее приближение будет отличаться от $[\text{H}^+] = 6,9 \cdot 10^{-2}$ меньше чем на 5%.

Концентрацию $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ находим по уравнению для константы диссоциации кислоты по второй ступени с учетом равенства $[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, которое следует из стехиометрического уравнения диссоциации кислоты по первой ступени:

$$5,4 \cdot 10^{-5} = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{7,2 \cdot 10^{-2}},$$

откуда

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Этому же значению $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л равна концентрация ионов водорода, образовавшихся по второй ступени диссоциации. Следовательно, для расчета концентрации ионов водорода в данном случае достаточно учесть диссоциацию кислоты только по первой ступени.

В ходе анализа кислотность раствора нередко приходится изменять, вводя реагенты кислотно-основного характера. В связи с этим рассмотрим, как влияет кислотность раствора на концент-

рацию продуктов ступенчатой диссоциации щавелевой кислоты:



Уравнение материального баланса для этой системы имеет вид

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Если x_X — молярная доля одного из участников равновесной (3.33) и (3.34), то, очевидно,

$$x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,$$

а также

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Молярные доли участников диссоциации кислоты выражаются отношениями:

$$x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (3.36)$$

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (3.37)$$

$$x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (3.38)$$

Концентрации $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ находим из выражений (3.33) и (3.34), считая, что $K_1^0 = K_1$ и $K_2^0 = K_2$:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} \downarrow$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} = K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}.$$

При подстановке этих выражений в (3.36) — (3.38) и после небольших преобразований получаем:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + K_1 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} + K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}} = \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}; \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \\ &= \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}; \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \\ &= \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Знаменатель в этих уравнениях один и тот же, что упрощает вычисления.

Уравнения (3.39) — (3.41) позволяют рассчитывать долю каждой частицы, зная pH раствора и константы диссоциации независимо от концентрации щавелевой кислоты. Концентрация любой частицы X может быть затем найдена по соотношениям (3.35). Рассчитаем по этим формулам долю каждой частицы в растворе щавелевой кислоты при pH 1,0:

$$x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,64;$$

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,36;$$

$$x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

Результаты расчета равновесий в растворе щавелевой кислоты при разных pH представлены графически на рис. 3.1. Как видно, доля недиссоциированных молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с увеличением pH непрерывно убывает от 0,95 при pH 0 до 0,15 при pH 2 и до величины порядка 10^{-5} при pH 5. Доля оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ с увеличением pH возрастает от величины порядка $1 \cdot 10^{-4}$ при pH 1,0 до 0,35 при pH 4,0 и далее до $x \approx 1,0$ при pH 7,0, после чего практически не меняется. Доля гидрооксалат-ионов HC_2O_4^- при увеличении pH от 0,0 проходит через максимум при pH ~ 3 . Чтобы найти концентрацию ионов водорода, при которой доля HC_2O_4^- достигает максимума, продифференцируем (3.40) по $[\text{H}^+]$ и производную приравняем нулю:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{d[\text{H}^+]} &= \\ &= \frac{K_1 ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2)}{([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2)^2} - \\ &- \frac{(2[\text{H}^+] + K_1) K_1 [\text{H}^+]}{([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2)^2} = 0, \end{aligned}$$

отсюда

$$[\text{H}^+]_{x=\max} = \sqrt{K_1 K_2}. \quad (3.42)$$

Подставляя в уравнение (3.42) значения констант диссоциации щавелевой кислоты, получаем

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{x=\max} &= \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = \\ &= 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л или pH } 2,76. \end{aligned}$$

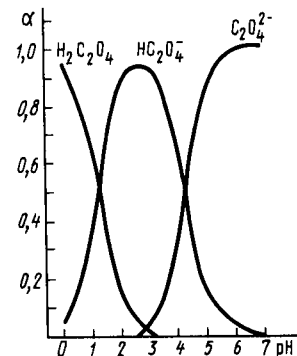


Рис. 3.1. Диаграмма равновесий в растворах щавелевой кислоты

При этом значении рН доля иона HC_2O_4^- в растворе имеет максимальное значение по сравнению с долей при всех других рН.

Чтобы получить выражение для расчета максимальной доли HC_2O_4^- , подставляем $[\text{H}^+]_{x=\max}$ из (3.42) в уравнение (3.40) и после небольшого упрощения находим

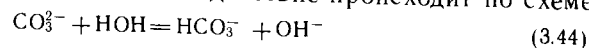
$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^- (\max)} = \frac{\sqrt{K_1/K_2}}{2 + \sqrt{K_1/K_2}}. \quad (3.43)$$

Расчет по (3.43) для щавелевой кислоты приводит к результату:

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^- (\max)} = \frac{\sqrt{5,6 \cdot 10^{-2}/5,4 \cdot 10^{-5}}}{2 + \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2}/5,4 \cdot 10^{-5}}} = 0,94,$$

т. е. при рН 2,76 накопление HC_2O_4^- -ионов в растворе максимально, его доля при этом рН составляет 0,94. Рис. 3.1 также показывает, что при любом значении рН в области примерно от 0,0 до 6,0 в растворе щавелевой кислоты в заметных количествах (не менее 5%) одновременно существуют две частицы: или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HC_2O_4^- , или HC_2O_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

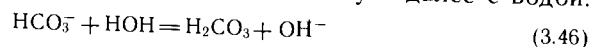
Выведенные уравнения пригодны и для расчета равновесий в растворах многопротонных оснований. Большое практическое значение имеют расчеты равновесий в растворах, содержащих анионы слабых многоосновных кислот. По протолитической теории анионы относят к основаниям, поскольку они могут присоединять протон. Например, в растворе карбоната щелочного металла протолитическое взаимодействие происходит по схеме



С точки зрения протолитической теории константу этого равновесия называют константой основной диссоциации и карбонат-иона (по более ранним представлениям называли константой гидролиза):

$$K_{\text{CO}_3^{2-}}^{(b)} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^0}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)}^0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}. \quad (3.45)$$

Протолитическое взаимодействие анионов многоосновных кислот происходит ступенчато. Образовавшийся по уравнению (3.44) гидрокарбонат-ион HCO_3^- взаимодействует далее с водой:



$$K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^0}{K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)}^0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}. \quad (3.47)$$

Константу $K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)}$ можно назвать константой основной диссоциации гидрокарбонат-иона.

Как видно, $K_{\text{CO}_3^{2-}}^{(b)} \gg K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)}$.

Взаимодействие по второй ступени происходит уже в значительно меньшей степени, чем по первой, и при расчете рН раствора карбоната щелочного металла второй ступенью взаимодействия можно пренебречь.

Рассчитаем в качестве примера концентрацию OH^- -ионов и рН в 0,25М Na_2CO_3 , равновесия в растворе описываются схемами (3.44) и (3.46). Если x — равновесная концентрация OH^- -ионов, то и $[\text{HCO}_3^-] = x$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,25 - x$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение (3.45), полагая $K_{(3.45)}^0 = K_{(3.45)}$:

$$\frac{x^2}{0,25 - x} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

и находим

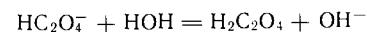
$$x = [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,25} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов водорода в этом растворе рассчитываем по уравнению (3.15):

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л или } \text{pH} = -(\overline{12,14}) = 11,86.$$

Равновесие взаимодействия по второй ступени можно рассчитать с помощью уравнения (3.47), введя соответствующие значения равновесных концентраций.

Некоторые особенности присущи растворам амфолитов — веществ, способных и к присоединению, и к передаче протона (HC_2O_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} -ионы и т. д.). Например, HC_2O_4^- -ион наряду с диссоциацией по схеме (3.34) может выступать как акцептор протона:



Участие HC_2O_4^- -иона в двух равновесиях осложняет однозначную оценку равновесных концентраций по стехиометрическим соотношениям, поэтому используем для расчета условие электронейтральности раствора:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3.48)$$

и уравнение материального баланса:

$$c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^0 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]. \quad (3.49)$$

Концентрация ионов натрия равна исходной концентрации соли, поэтому вместо (3.48) можно записать:

$$c_{\text{NaH}_2\text{CO}_4}^0 + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3.50)$$

При вычитании уравнения (3.49) из (3.50) получаем

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

или с учетом констант равновесия (3.15), (3.33) и (3.34)

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1}. \quad (3.51)$$

Несложные преобразования (3.51) приводят к уравнению

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} \right) = K_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-],$$

решение которого дает

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_{\text{H}_2\text{O}} + K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-])}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}. \quad (3.52)$$

Это строгое уравнение можно несколько упростить, имея в виду, что в не слишком разбавленных растворах произведение $K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ превышает K_w . Поэтому без существенной погрешности можно принять, что $K_1(K_w + K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]) \simeq K_1K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ и вместо (3.52) записать приближенное уравнение

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}. \quad (3.53)$$

Здесь можно рассмотреть два граничных случая.

1. В растворах средних и высоких концентраций $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \gg K_1$, следовательно,

$$K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \simeq [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (3.54)$$

и из (3.53) получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1K_2} \quad (3.55)$$

или

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}. \quad (3.56)$$

2. В очень разбавленных растворах $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \ll K_1$, поэтому

$$K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = K_1$$

и, очевидно

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}.$$

В обычных условиях анализа почти всегда реализуется условие (3.54), поэтому уравнение (3.55) часто используют в расчетах. Как видно, в растворах, содержащих амфолит типа NaHA средних и высоких концентраций, pH не зависит от концентрации. Равновесную концентрацию аниона HA^- , входящую в уравнение (3.53), обычно находят методом последовательных приближений, принимая в первом приближении, что равновесная концентрация равна исходной: $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^0$.

Раствор 0,15 М NaHC₂O₄ можно отнести к растворам средних концентраций. По приближенной формуле (3.56) в этом растворе

$$\text{pH} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76.$$

Расчет по более точной формуле (3.53) дает:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}{5,6 \cdot 10^{-2} + 0,15}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л или pH } 2,82,$$

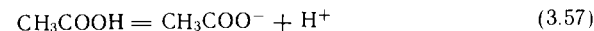
что достаточно близко к результатам приближенного расчета.

3.6. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Многие реакции в растворе протекают в желаемом направлении только при определенной кислотности и изменение pH часто приводит к изменению направления реакции и к появлению но-

вых продуктов взаимодействия. Кислотность раствора может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения pH часто является одним из решающих условий ее протекания. Заданное значение pH раствора поддерживается постоянным с помощью буферных растворов, которые представляют собой смесь кислоты и сопряженного основания. При введении в такую смесь небольших добавок сильной кислоты или сильного основания изменения pH не происходит вообще или оно очень невелико. Очень немного изменяется pH буферного раствора и при разбавлении.

Одним из наиболее популярных в аналитической химии является ацетатный буфер, в состав которого входят уксусная кислота и ацетат натрия. Равновесие в растворе ацетатного буфера можно представить схемой



Буферное действие такой системы связано с тем, что в ней имеется «противоядие» и против ионов водорода, и против гидроксид-ионов. При введении в ацетатный буфер сильной кислоты равновесие (3.57) несколько сдвинется влево, а при введении сильного основания — вправо. Поскольку в растворе в достаточном количестве имеется и уксусная кислота, и ацетат натрия, заметного изменения pH не происходит.

Справедливость этих рассуждений можно подтвердить следующим несложным расчетом. Найдем, как изменится pH буферного раствора, содержащего 0,1 М CH₃COOH и 0,1 М CH₃COONa, если к 100,0 мл раствора добавить 1,0 мл 1,0 М HCl или 1,0 мл 1,0 М NaOH. Сначала рассчитаем pH исходного буферного раствора указанной концентрации. Если x — концентрация ионов водорода ($x = [\text{H}^+]$), то, очевидно, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + x$. Подставляем эти значения в выражение для константы диссоциации уксусной

кислоты $1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,1 + x)}{(0,1 - x)}$ и находим, что $x = [\text{H}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л или pH 4,76.

При добавлении к этому раствору 1,0 мл 1,0 М HCl равновесие (3.57) сдвигается влево, концентрация CH₃COO⁻ уменьшается на 0,01 моль/л, а концентрация кислоты CH₃COOH на это же значение увеличивается. Равновесные концентрации становятся равными:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 - (0,01 - x) = 0,09 + x;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 + (0,01 - x) = 0,11 - x,$$

где x — равновесная концентрация ионов водорода, а 0,01 — концентрация HCl с учетом разбавления до 100,0 мл. Подстановка этих значений в уравнение константы диссоциации уксусной кислоты дает:

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,09 + x)}{0,11 - x}, \text{ откуда } x = [\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или pH } 4,67.$$

Как видно, при добавлении 1,0 мл 1,0 М HCl к 100,0 мл буферного раствора его pH изменился меньше, чем на 0,1 единицы (вместо 4,76 он стал 4,67).

Рассчитаем теперь изменение pH буферного раствора при добавлении к нему 1,0 мл 1,0 М NaOH. За счет разбавления NaOH до 100,0 мл концентрация OH⁻-ионов уменьшается до 0,01 М. При внесении NaOH в буферный раствор в результате реакции концентрация CH₃COOH уменьшается на это же значение, а концентрация CH₃COO⁻-ионов увеличивается и в растворе установятся следующие равновесные концентрации:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - (0,01 + x) = 0,09 - x,$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + (0,01 + x) = 0,11 + x,$$

где x , как и ранее, — равновесная концентрация ионов водорода.

При подстановке этих значений в выражение константы диссоциации уксусной кислоты получаем

$$\frac{x(0,11 + x)}{0,09 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$x = [\text{H}^+] = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или } \text{pH } 4,85.$$

Расчеты показывают, что при добавлении 1,0 мл 1,0 М NaOH к 100,0 мл буферного раствора его pH изменится меньше, чем на 0,1 единицы (с 4,76 до 4,85). Таким образом, можно отметить, что буферный раствор стойко поддерживает постоянное значение pH, не позволяя ему измениться ни под действием кислоты, ни под действием щелочи.

Концентрацию аниона слабой кислоты в буферном растворе часто без заметной погрешности можно приравнять концентрации соли, т. е. $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s$, а общую концентрацию слабой кислоты — ее равновесной концентрации, т. е. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_A$. Тогда константа диссоциации кислоты будет иметь вид

$$K = \frac{[\text{H}^+]c_s}{c_A} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = K \frac{c_A}{c_s}. \quad (3.58)$$

При логарифмировании уравнения (3.58) получаем

$$\lg [\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{c_A}{c_s}.$$

Или, меняя знаки на противоположные:

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{c_s}{c_A}. \quad (3.59)$$

Формула (3.59) позволяет простейшим путем рассчитывать pH буферного раствора, если известен его состав, или, наоборот, находить состав раствора, который будет обеспечивать заданное значение pH.

Однако, когда концентрации CH_3COO^- и H^+ или CH_3COOH и H^+ соизмеримы, допущение о приближенном равенстве типа $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s$ или $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_A$ оправдываться не будет. В этом случае для расчета следует использовать более точную формулу:

$$[\text{H}^+] = K \frac{c_A - [\text{H}^+]}{c_s + [\text{H}^+]}$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{c_s + [\text{H}^+]}{c_A - [\text{H}^+]}. \quad (3.60)$$

которую легко получить из выражения константы диссоциации кислоты.

Квадратное уравнение (3.60) можно решить обычным алгебраическим методом или, проще, методом последовательных при-

ближений. В первом приближении концентрацию ионов водорода находят по формуле (3.58), а затем уточняют по (3.60).

Из формулы (3.59) следует, что pH буферного раствора определяется не столько собственными концентрациями компонентов раствора, сколько их отношением, поэтому при разбавлении раствора pH практически изменяться не будет.

Способность буферного раствора поддерживать постоянное значение pH определяется его буферной емкостью. Она характеризуется количеством вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое требуется ввести в 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Математически буферная емкость π равна производной:

$$\pi = \frac{dx}{d\text{pH}}, \quad (3.61)$$

где dx — концентрация введенной сильной кислоты или основания, равная изменению концентрации соответствующего компонента буферного раствора, т. е. если добавляется сильная кислота, то $dx = dc_{\text{HA}} = -dc_{\text{A}^-}$, а если сильное основание, то $dx = -dc_{\text{A}^-} = dc_{\text{HA}}$. Эти соотношения являются следствием того, что при добавлении к буферному раствору сильной кислоты или сильного основания происходит изменение концентраций обоих компонентов раствора — концентрация одного из них увеличивается, а другого уменьшается.

Если добавляется сильное основание, то вместо (3.61) можно записать:

$$\pi = \frac{dc_{\text{A}^-}}{d\text{pH}}.$$

Обозначим сумму концентраций буферного раствора как c :

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

и подставим сюда $[\text{HA}]$ из выражения для константы диссоциации кислоты

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + [\text{A}^-]. \quad (3.62)$$

Из уравнения (3.62) получаем

$$[\text{A}^-] = \frac{cK_{\text{HA}}}{K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]}. \quad (3.63)$$

Дифференцируем уравнение (3.63) по pH:

$$\frac{d[\text{A}^-]}{d\text{pH}} = \pi = 2,303 \frac{K_{\text{HA}}c[\text{H}^+]}{(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])^2}. \quad (3.64)$$

Как видно, буферная емкость раствора с заданным значением pH пропорциональна суммарной концентрации компонентов буферного раствора, а при данной концентрации раствора буферная емкость зависит от pH.

Например, у ацетатного буферного раствора с рН 4,50

$$\pi_{\text{pH}4,50} = 2,303 \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 3,16 \cdot 10^{-5} c}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 3,16 \cdot 10^{-5})^2} = 0,53 c.$$

Если $c = 1,0$ М, то для изменения рН раствора на единицу потребуется 0,53 моль NaOH на 1 л, а если $c = 0,10$ М, то 0,053 моль NaOH. У ацетатного буферного раствора с рН 4,00 буферная емкость равна:

$$\pi_{\text{pH}4,00} = 2,303 \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00 \cdot 10^{-1} c}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-1})^2} = 0,29 c,$$

т. е. уменьшилась почти в 2 раза по сравнению с раствором, у которого рН 4,5.

Состав раствора, при котором буферная емкость имеет максимальное значение, можно найти, если продифференцировать (3.64) и производную приравнять нулю:

$$\frac{d^2[A^-]}{d(\text{pH})^2} = \frac{d\pi}{d\text{pH}} = -2,303 \times \\ \times 2,303 \frac{K_{\text{HAc}} c [\text{H}^+] (K_{\text{HAc}} + [\text{H}^+]^2 - 2(K_{\text{HAc}} + [\text{H}^+]) [\text{H}^+] K_{\text{HAc}} c [\text{H}^+])}{(K_{\text{HAc}} + [\text{H}^+])^4} = 0,$$

отсюда получаем

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}}. \quad (3.65)$$

В соответствии с уравнением (3.58) соотношение (3.65) реализуется, когда концентрации обоих компонентов буферного раствора равны между собой, и это будет условием максимального значения буферной емкости. Подставив уравнение (3.65) в (3.64), получим соотношение для расчета максимального значения буферной емкости раствора, состав которого удовлетворяет условию (3.65):

$$\pi_{\text{max}} = 2,303 \frac{c}{4} = 0,58 c.$$

Проведенные расчеты показали, что чем больше состав раствора отклоняется от рекомендуемого соотношением (3.65), тем меньше буферная емкость раствора. При соотношении компонентов 10:1 емкость ацетатного буфера составляет 0,19 с, а при соотношении 20:1 — только 0,010 с. Таким образом, буферные свойства проявляются в сравнительно узкой области рН, центр которой близок к значению рК. Обычно отношение концентраций компонентов буферного раствора c_A/c_S или c_B/c_S находится в пределах от 10:1 до 1:10, что соответствует двум единицам рН, т. е. область буферного действия охватывает

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

Рецептуру буферных растворов для разных интервалов рН можно найти в справочниках.

3.7. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Кислотно-основные индикаторы изменяют свой цвет в зависимости от рН раствора. Как известно, лакмус в кис-

лой среде окрашен в красный цвет, а в щелочной — в синий, метиловый оранжевый в кислой среде имеет красную окраску, а в щелочной — желтую. По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими в растворе:



где HInd — недиссоциированная молекула индикатора; Ind[−] — анион индикатора.

По теории ионных окрасок Оствальда недиссоциированные молекулы индикатора HInd и аниона Ind[−] имеют разную окраску. Изменение цвета индикатора при изменении рН эта теория связывает со сдвигом равновесия диссоциации (3.66). С увеличением концентрации ионов водорода равновесие (3.66) сдвигается влево, и раствор приобретает окраску HInd, при уменьшении кислотности возрастает концентрация Ind[−] и окраска раствора изменяется. Если одна из форм индикатора (HInd или Ind[−]) бесцветна, индикатор называют одноцветным в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы. У одноцветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении рН происходит обесцвечивание раствора или появление окраски.

Равновесие (3.66) подчиняется закону действующих масс и количественно характеризуется константой диссоциации индикатора K_{HInd}^0 :

$$K_{\text{HInd}}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ind}^-}}{a_{\text{HInd}}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ind}^-}}{\gamma_{\text{HInd}}}.$$

Рассмотрим с этой точки зрения один из наиболее широко применяемых индикаторов — метиловый оранжевый. Кислая форма HInd у него имеет красный цвет, а щелочная Ind[−] — желтый. Концентрационная константа диссоциации индикатора может быть записана в виде

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}. \quad (3.67)$$

Придадим уравнению (3.67) вид

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}. \quad (3.68)$$

Соотношение (3.68) показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет уменьшаться и интенсивность желтой окраски поэтому также будет уменьшаться; если кислотность раствора снижать, то отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет расти и интенсивность желтой окраски будет увеличиваться. При логарифмировании уравнение (3.68) переходит в

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}. \quad (3.69)$$

Глаз человека способен установить появление в окрашенном растворе частиц другого цвета, если их содержание будет не ме-

нее 10 % от общего числа окрашенных частиц, т. е. если отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет находиться в пределах от 1/10 до 10/1. Другими словами, при $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 10$ раствор на глаз будет восприниматься как чисто-желтый, при $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 0,1$ как чисто-красный. В интервале $10 \geq [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 0,1$ раствор метилового оранжевого будет иметь оранжевую окраску.

Интервал рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называют интервалом перехода индикатора.

Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$, равные 10 и 0,1, в уравнение (3.69):

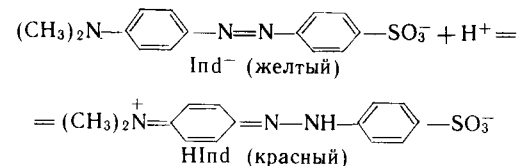
$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1. \quad (3.70)$$

Формула (3.70) показывает, что интервал перехода индикатора составляет примерно две единицы рН. Область рН, в которой находится интервал перехода индикатора, определяется $\text{p}K_{\text{HInd}}$. Если $\text{p}K_{\text{HInd}} < 7$, интервал перехода находится в кислой области, если $\text{p}K_{\text{HInd}} > 7$, — в щелочной. Соотношение (3.70) является приближенным, так как оно не учитывает спектральную чувствительность глаза и разницу в интенсивности окраски кислой и щелочной форм индикатора. У метилового оранжевого $\text{p}K_{\text{HInd}} = 3,46$. Из формулы (3.70) следует, что изменение цвета метилового оранжевого будет происходить в области рН от 2,46 до 4,46; экспериментально наблюдаемый интервал перехода этого индикатора лежит в области рН 3,1...4,4. У индикаторов, являющихся многоосновными кислотами наблюдается несколько интервалов перехода. Например, у двухосновного тимолового синего $\text{p}K_{1(\text{H}_2\text{Ind})} = 1,65$ и $\text{p}K_{2(\text{H}_2\text{Ind})} = 9,20$, поэтому он имеет два интервала перехода. Первый интервал лежит в кислой области ($\Delta \text{pH} 1,2...2,8$), а второй — в щелочной ($\Delta \text{pH} 8,0...9,6$).

Изменение цвета индикатора связано с существенным изменением его молекулярной структуры. В соответствии с хромофорной теорией окраска соединения связана с наличием в его молекуле так называемых хромофорных групп, к ко-

торым относятся NO_2^- , $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}_6\text{H}_4=$ и т. д., и ауксо-

хромных, которые в присутствии хромофорных также влияют на окраску. Присоединение или отщепление протона по этой теории вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы и таким образом происходит изменение цвета индикатора. Более общее квантово-механическое толкование изменения окраски индикатора основано на рассмотрении изменений в распределении электронной плотности в процессах взаимодействия протона с индикатором. Структурные изменения в растворах метилового оранжевого при изменении рН можно представить схемой



Смешением нескольких индикаторов получают так называемый универсальный индикатор, непрерывно изменяющий свою окраску в широком интервале рН и пригодный для приближенного определения рН в этом интервале.

В качестве кислотно-основных индикаторов могут быть также слабые органические основания. Если В — молекула такого индикатора, то его взаимодействие с протоном будет описываться схемой



Процесс (3.71) характеризуется константой протонирования K_{B} :

$$K_{\text{B}}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+}} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}}$$

Частицы В и BH^+ имеют разную окраску. Для индикатора-основания сохраняются в силе все те соображения, которые были высказаны ранее об индикаторе-кислоте относительно интервала перехода и других свойствах и характеристиках.

Существенное влияние на константу диссоциации индикатора, его интервал перехода, область рН перехода, спектральные и другие свойства индикатора оказывают многие внешние факторы: температура, присутствие нейтральных электролитов, неводных растворителей, коллоидов и т. д. Наличие в растворе индикатора так называемых посторонних нейтральных электролитов вызывает солевой эффект. Уравнение (2.11) показывает, что чем выше заряд ионизированных форм индикатора, (HInd^{2+} или Ind^{2-}), тем заметнее будет солевой эффект, вызывающий обычно уменьшение численного значения $\text{p}K_{\text{HInd}}$, т. е. увеличение концентрационной константы диссоциации индикатора, и, как следствие, смещение интервала перехода. У биполярных цвиттер-ионов этот эффект сравнительно невелик. Изменение окраски индикатора часто связывают со сдвигом равновесия диссоциации индикатора, хотя в действительности введение электролита увеличивает диссоциацию не только индикатора, но и слабой кислоты, находящейся в растворе. Наличие нейтральных солей в растворе часто вызывает уменьшение интенсивности окраски индикатора.

Интервал и область перехода индикатора также зависят от температуры. Так, например, интервал перехода метилового оранжевого при комнатной температуре лежит в области рН 3,1...4,4, а при 100°C — в области 2,5...3,7. Здесь оказывает влияние изменение с температурой константы диссоциации индикатора, K_{B} и констант диссоциации других слабых кислот, находящихся в растворе. Следует отметить, что температурная

чувствительность индикаторов ряда сульфоталеина и некоторых других индикаторов типа НІпд невелика и они могут быть использованы в растворах при разной температуре без введения каких-либо поправок.

3.8. ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ ГАММЕТА

Для характеристики кислотных свойств сильных кислот Л. Гаммет предложил использовать функцию кислотности H_0 , экспериментально определяемую с помощью цветных кислотно-основных индикаторов-оснований. Из выражения константы диссоциации протонированной формы индикатора-основания

$$K_B^0 = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

следует

$$\lg a_{H^+} = \lg K_B^0 + \lg \frac{a_{BH^+}}{a_B} = \lg K_B^0 + \lg \frac{[BH^+]}{[B]} + \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}$$

или

$$pH = pK_B^0 + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}. \quad (3.72)$$

Величину

$$H_0 = pK_B^0 + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (3.73)$$

Гаммет назвал функцией кислотности и предложил считать кислотность двух растворов одинаковой, если цвет индикатора в них будет одинаковым. При такого рода измерениях необходимо, конечно, чтобы кислотность раствора находилась в пределах интервала перехода индикатора, т. е. отношение $[B]/[BH^+]$ оставалось в пределах от 10 до 0,1. Практически для определения кислотности используют набор индикаторов. По определению величина H_0 не должна зависеть от выбранного индикатора.

Сравнение уравнений (3.72) и (3.73) показывает, что

$$pH = H_0 + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

или

$$H_0 = pH - \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}. \quad (3.74)$$

Функция Гаммета H_0 близка к pH в разбавленных растворах, когда можно пренебречь разницей между концентрацией и активностью растворенных веществ. Однако в концентрированных растворах разница между H_0 и pH будет весьма существенна, поскольку второй член правой части уравнения (3.74) в этом случае нулю не равен.

3.9. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Как уже отмечалось, введение нейтральных электролитов в раствор слабой кислоты вызывает солевой эффект, проявляющийся в увеличении концентрационной константы диссоциации слабой кислоты. У одноосновных кислот в области средних значений ионной силы этот эффект невелик и им часто можно пренебречь. У многоосновных кислот продуктами диссоциации являются двухзарядные или еще более высокого заряда ионы, поэтому эффект ионной силы в соответствии с уравнением (2.11) увеличивается. Это всегда следует иметь в виду, хотя при проведении приближенных расчетов коэффициенты активности часто не учитываются. Учет эффекта ионной силы бывает совершенно необходим при сравнении, например, силы кислот, устойчивости комплексов и т. д. Обязательным условием сравнения является рассмотрение свойств при одинаковой ионной силе, созданной одним и тем же электролитом.

Зависимость констант диссоциации кислот и оснований от температуры в общем виде передается уравнением (2.12). Чем меньше тепловой эффект диссоциации, тем меньше изменяется с температурой константа диссоциации. После приближенного интегрирования и подстановки численных значений в уравнение (2.12) получаем

$$\Delta H = 170 \Delta pK(20 - 30^\circ). \quad (3.75)$$

Из уравнения (3.75) следует, что тепловому эффекту в 5 кДж/моль соответствует изменение pK на 0,03, при изменении температуры на 10° . Тепловой эффект диссоциации многих слабых кислот и оснований в водных растворах находится в пределах от $-12,0$ до $12,0$ кДж/моль, что соответствует изменению pK примерно на 0,071 единицы при изменении температуры на 10° . Это сравнительно небольшое число, поэтому во многих химико-аналитических расчетах кислотно-основных равновесий влиянием температуры пренебрегают. Наибольшее влияние температура оказывает на процессы типа (3.44), связанные с диссоциацией воды на ионы. Процесс $HOH = H^+ + OH^-$ существенно эндотермичен ($\Delta H = 56,1$ кДж/моль), поэтому с увеличением температуры константы равновесия таких процессов заметно увеличиваются.

Зависимость констант диссоциации от температуры часто бывает немонотонной. Во многих случаях с ростом температуры константы диссоциации сначала возрастают, а затем уменьшаются. Тепловой эффект диссоциации кислот неодинаков, поэтому изменение констант диссоциации с температурой у разных кислот имеет разный характер и сила кислот, характеризующаяся величиной pK , с температурой изменяется неодинаково. Нередко одна кислота более сильная, чем другая при $25^\circ C$, становится менее сильной, например, при $70^\circ C$. Это показывает относительный

характер всякого рода закономерностей в константах диссоциации и силе кислот и необходимость учета температурной зависимости pK .

3.10. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Термодинамическая константа равновесия любого химического процесса связана с изменением стандартной энергии Гиббса в этом процессе уравнением (2.13). В качестве примера рассчитаем константу равновесия (3.44), зная $\Delta_f G^0_{298,15}$ участников реакции. Изменение стандартной энергии Гиббса в этом процессе в соответствии с уравнением (2.14) будет равно:

$$\Delta G^0_{(3.44)} = \Delta_f G^0(\text{HCO}_3^-, \text{p-р, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15K}) + \Delta_f G^0(\text{OH}^-, \text{p-р, H}_2\text{O, станд. с., 298,15K}) - \Delta_f G^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{p-р, H}_2\text{O, станд. с., 298,15K}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O, ж, 298,15K}).$$

Подставляем в это уравнение справочные данные:

$$\Delta G^0_{(3.44)} = -586,56 - 157,32 - (-527,60) - (-237,23) = 20,95 \text{ кДж/моль.}$$

Константа равновесия по уравнению (2.13) будет равна:

$$\lg K_{(3.44)} = \frac{20950}{2,303 \cdot 8,319 \cdot 298,15} = -3,67 \text{ или } -4,33, \text{ что соответствует } K = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

?

Вопросы

1. Какие соединения являются в водном растворе кислотами, а какие основаниями с точки зрения протолитической теории Бренстеда—Лоури: HClO_4 , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , S^{2-} , HS^- , NH_4^+ , CH_3COO^- ?

2. Чему равно ионное произведение воды K_w при 25 °C? Как изменится K_w , если растворить в воде 1 моль/л NaNO_3 ?

3. Увеличится, уменьшится или останется неизменным pH дистиллированной воды, если ее насытить CO_2 ? Что произойдет с pH 0,1 М NaOH и 0,1 М HCl , если эти растворы насытить CO_2 ?

4. Увеличится, уменьшится или останется неизменным pH, если в 5 раз разбавить растворы: а) 0,1 М HCl ; б) 0,1 М NaOH ; в) 0,1 М Na_2CO_3 ; г) 0,1 М NaHCO_3 ; д) 0,1 М NH_4Cl ; е) 0,1 М NaH_2PO_4 ; ж) 0,1 М H_3PO_4 ; з) 0,1 М NaHC_2O_4 ; и) 0,01 М Ba(OH)_2 ; к) 0,05 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$?

5. Увеличится, уменьшится или останется неизменным pH, если в 10 раз разбавить растворы: а) 1 М NH_3 ; б) 0,1 М NH_3 + 0,1 М NH_4Cl ; в) 0,005 М NH_3 + 0,005 М NH_4Cl ; г) 1 М CH_3COOH ; д) 0,1 М CH_3COOH + 0,1 М CH_3COONa ; е) 0,005 М CH_3COOH + 0,005 М CH_3COONa ?

6. Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную)

имеют водные растворы солей: а) KNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NiCl_2 , $\text{Ba(NO}_3)_2$; б) CH_3COONa , NaCl , $\text{Pb(NO}_3)_2$, BiCl_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; в) $\text{Hg(NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , KCl , Na_3PO_4 ?

7. Как рассчитывается pH растворов солей типа: NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ?

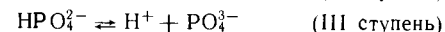
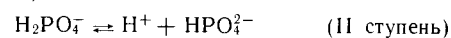
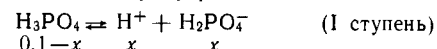
8. Изменится или останется неизменным цвет следующих индикаторов: а) метилового фиолетового; б) метилового оранжевого; в) лакмуса; г) бромтимолового синего; д) фенолфталеина — при изменении pH раствора: а) с 3,0 до 6,0; б) с 8,0 до 10,0?



Задачи

1. Вычислить концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,1 М H_3PO_4 . Рассчитать степень диссоциации H_3PO_4 в этом растворе.

Ступенчатая диссоциация фосфорной кислоты



характеризуется следующими константами диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Значения K_1 и K_2 различаются примерно в 10^5 раз, поэтому концентрацию ионов водорода можно вычислить с учетом диссоциации H_3PO_4 только по первой ступени. Такое допущение не вызывает существенных погрешностей, если K_1 многоосновной кислоты превышает K_2 примерно в 1000 раз и более. Равновесные концентрации указаны под уравнением диссоциации фосфорной кислоты по I ступени. Подставим равновесные концентрации в выражение K_1 :

$$K_1 = \frac{x^2}{0,1-x} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

или

$$x^2 + 7,1 \cdot 10^{-3}x - 7,1 \cdot 10^{-4} = 0.$$

Решая квадратное уравнение, получаем

$$x = [\text{H}^+] = -\frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(-7,1 \cdot 10^{-3})^2}{4} + 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Если кислота очень слабая, то $[\text{H}^+] \ll c_{\text{HA}}^0$ и $c_{\text{HA}}^0 - [\text{H}^+] \approx c_{\text{HA}}^0$. Равновесную концентрацию ионов H^+ в таких растворах следует вычислять по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^0}.$$

Такое допущение вполне оправдано для кислот с $pK \geq 4,0$ (при условии, что $c_{\text{HA}}^0 \geq K_{\text{HA}}$). Концентрация иона H_2PO_4^- практически определяется диссоциацией H_3PO_4 по I ступени. Следовательно,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Значения K_2 и K_3 различаются в 10^5 раз, поэтому находим концентрацию иона HPO_4^{2-} , учитывая диссоциацию кислоты только по II ступени:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Концентрация аниона, образующегося в результате диссоциации слабой кислоты H_2A по II ступени, численно равна K_2 , т. е. $[\text{A}^{2-}] = K_2^{\text{H}_2\text{A}}$. Это положение является общим для большинства многоосновных кислот: H_2S , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 и др.

Зная равновесные концентрации ионов H^+ и HPO_4^{2-} , вычисляем концентрацию иона PO_4^{3-} :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_3 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

По равновесным концентрациям продуктов диссоциации H_3PO_4 находим степень диссоциации $\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ по всем трем ступеням:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 0,23, \text{ или } 23\%; \\ \alpha_2 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{-6}, \text{ или } 2,7 \cdot 10^{-4}\%; \\ \alpha_3 &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 2,1 \cdot 10^{-11}, \text{ или } 2,1 \cdot 10^{-9}\%. \end{aligned}$$

В растворах, где $[\text{H}^+] \ll c_{\text{HA}}^0$, значение α может быть определено по уравнению

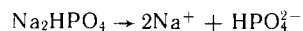
$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{HA}}^0} = \frac{\sqrt{K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^0}}{c_{\text{HA}}^0} = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}}^0}}.$$

Отсюда

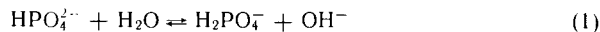
$$K_{\text{HA}} = \alpha_{\text{HA}}^2 c_{\text{HA}}^0.$$

2. Чему равен pH 0,1 М Na_2HPO_4 ?

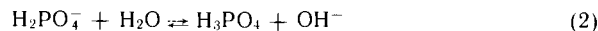
Соль Na_2HPO_4 в водном растворе диссоциирована практически полностью:



Ион HPO_4^{2-} взаимодействует с молекулами воды:



и далее



Запишем выражения констант равновесия и найдем их численные значения:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12},$$

K_1 в $\sim 10^5$ раз превышает K_2 , поэтому взаимодействием по схеме (2) можно пренебречь.

Ион HPO_4^{2-} , кроме того, диссоциирует:



Для этого процесса

$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

Ионы водорода, появляющиеся в результате реакции (3): $[\text{H}^+] = [\text{PO}_4^{3-}]$, связываются ионами OH^- , которые образуются по реакции (1): $[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Поэтому равновесная концентрация ионов водорода в растворе Na_2HPO_4 определяется разностью

$$[\text{H}^+] = [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (4)$$

или

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{PO}_4^{3-}].$$

Выразим концентрацию ионов H_2PO_4^- и PO_4^{3-} через константы равновесий (1) и (3):

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]}, \quad (5)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{\text{HPO}_4^{2-}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]}. \quad (6)$$

Из ионного произведения воды следует, что $\frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}^+]$, поэтому соотношение (5) принимает вид

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}. \quad (7)$$

Подставляем в уравнение (4) концентрации PO_4^{3-} и H_2PO_4^- из соотношений (6) и (7):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HPO}_4^{2-}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}.$$

После преобразований получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HPO}_4^{2-}} K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} [\text{HPO}_4^{2-}]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + [\text{HPO}_4^{2-}]}}. \quad (8)$$

где $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, равная $6,2 \cdot 10^{-8}$, много меньше $[\text{HPO}_4^{2-}]$, так как концентрация ионов HPO_4^{2-} практически равна начальной концентрации соли Na_2HPO_4 , т. е. 0,1 моль/л. Поэтому

$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + [\text{HPO}_4^{2-}] \approx [\text{HPO}_4^{2-}]$ и уравнение (8) принимает вид

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K_{\text{HPO}_4^{2-}}};$$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}}).$$

По этой формуле рассчитываем pH в 0,1 М Na_2HPO_4 :

$$\text{pH} = 1/2(7,21 + 12,30) = 9,76.$$

Аналогично можно показать, что в растворе соли NaH_2PO_4 pH вычисляется по формуле

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}).$$

Расчет pH в растворе любой кислой соли состава МНА производится по формуле

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2),$$

состава M_2HA — по формуле

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_2 + \text{p}K_3).$$

3. Рассчитать отношение концентраций компонентов буферного раствора с pH 10,0, содержащего: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$; в) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$; г) HCN и KCN . Ответ: а) 0,159; б) 0,589; в) 0,200.

4. Рассчитать отношение концентраций компонентов буферного раствора с pH 5,0, содержащего: а) $C_6H_5COOH + C_6H_5COONa$; б) $CH_3C_6H_4NH_2 + CH_3C_6H_4NH_3Cl$; в) $CH_3COOH + CH_3COONa$. Ответ: а) 0,159; б) 3,55; в) 0,575.

5. Вычислить и сравнить pH растворов: а) 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH ; б) 5%-ного раствора HCl и 5%-ного раствора CH_3COOH ; в) растворов, содержащих 7 г/л HCl и 7 г/л CH_3COOH . Ответ: а) 1,00 и 2,88; б) -0,14 и 2,42; в) 0,72 и 2,85.

6. Вычислить концентрации ионов $HCOO^-$, H^+ и pH: а) в 0,03 М $HCOOH$; б) в 5%-ном растворе $HCOOH$. Ответ: а) $[H^+] = [HCOO^-] = 2,24 \cdot 10^{-3}$, pH 2,65; б) $[H^+] = [HCOO^-] = 1,39 \cdot 10^{-2}$, pH 1,86.

7. Вычислить концентрации ионов OH^- , H^+ и pH: а) в 0,01 М NH_2OH ; б) в 0,1%-ном растворе NH_2OH . Ответ: а) $[OH^-] = 9,43 \cdot 10^{-6}$; $[H^+] = 1,06 \cdot 10^{-9}$, pH 8,97; б) $[OH^-] = 1,64 \cdot 10^{-5}$; $[H^+] = 6,10 \cdot 10^{-10}$, pH 9,21.

8. Вычислить концентрации ионов H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} в 0,2 М H_2SO_4 . Ответ: $[H^+] = 0,2102$; $[HSO_4^-] = 0,1898$; $[SO_4^{2-}] = 0,0102$.

9. Вычислить концентрации ионов водорода и салицилат-ионов в 0,001 М салициловой кислоте. Ответ: $[H^+] = 6,34 \cdot 10^{-4}$; $[Sal^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-11}$.

10. Вычислить концентрации ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в 0,2 М H_3PO_4 . Ответ: $[HPO_4^{2-}] = 6,20 \cdot 10^{-8}$; $[PO_4^{3-}] = 9,04 \cdot 10^{-19}$.

11. При какой концентрации CH_3COOH диссоциирована на 30 %? Ответ: $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

12. Концентрация ионов H^+ в растворе CH_3COOH составляет 10^{-4} моль/л. Вычислить концентрацию этой кислоты. Ответ: $5,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

13. Вычислить концентрацию раствора $HCOOH$, имеющего pH 3,0. Ответ: $6,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

14. Концентрация ионов H^+ в 0,1 М CH_3COOH составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить константу и степень диссоциации кислоты. Ответ: $K = 1,71 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 1,3 \%$.

15. Вычислить константу диссоциации $HCOOH$, если pH 0,04 М раствора 2,57. Ответ: $1,94 \cdot 10^{-4}$.

16. Вычислить константу диссоциации $HCOOH$, если в 0,46%-ном растворе она диссоциирована на 4,2 %. Ответ: $1,84 \cdot 10^{-4}$.

17. Вычислить константу диссоциации NH_3 , если степень диссоциации его в 0,3 М растворе составляет 0,77 %. Ответ: $1,79 \cdot 10^{-5}$.

18. Как изменятся pH и степень диссоциации CH_3COOH в 0,2 М растворе, если к 100,0 мл этого раствора прибавить 30,0 мл 0,3 М CH_3COONa ? Ответ: pH 2,73; $\alpha = 0,94 \%$ и pH 4,42; $\alpha = 0,025 \%$.

19. Вычислить концентрации ионов H^+ , OH^- и pH раствора, полученного смешением 25 мл 0,2 М CH_3COOH и 15 мл 0,1 М CH_3COONa . Ответ: pH 4,24.

20. Вычислить pH раствора, полученного при смешении: а) 50 мл 0,1 М KH_2PO_4 и 25 мл 0,2 М K_2HPO_4 ; б) 70 мл 0,2 М KH_2Cit^* и 30 мл 0,1 М K_2HCit ; в) 30 мл 0,2 М KH_2PO_4 и 10 мл 0,1 М HCl; г) 210 мл 0,1 М Na_2CO_3 и 90 мл 0,1 М HCl; д) 50 мл 0,15 М K_2HPO_4 и 45 мл 0,3 М HCl; е) 30 мл 0,1 М KH_2PO_4 и 25 мл 0,2 М КОН. Ответ: а) 7,21; б) 3,99; в) 2,85; г) 10,45; д) 1,54; е) 12,60.

21. В 100,0 мл воды растворили 0,34 г комплексона III $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O^{**}$ и добавили 10,0 мл 0,05 М HNO_3 . Вычислить pH раствора. Ответ: 2,67.

22. В 100,0 мл воды растворили 0,34 г комплексона III и добавили 10,0 мл 0,05 М NaOH. Вычислить pH раствора. Ответ: 6,16.

23. Вычислить pH раствора, полученного смешением: а) 20,0 мл 0,02 М комплексона III и 30,0 мл 0,01 М HCl; б) 40,0 мл 0,02 М комплексона III и 10,0 мл 0,01 М NaOH. Ответ: а) 2,19; б) 5,42.

24. Какой объем 0,2 М HCl надо прибавить к 50,0 мл 0,1 М Na_2CO_3 , чтобы получить раствор с pH 10,5? Ответ: 10,0 мл.

25. Какой объем 0,1 М HCl надо прибавить к 40,0 мл 0,1 М K_3PO_4 , чтобы получить раствор с pH 12,0? Ответ: 26,7 мл.

26. Какой объем 0,1 М HNO_3 надо добавить к 30,0 мл 0,02 М Na_2H_2Y , чтобы получить раствор с pH 2,0? Ответ: 9,0 мл.

27. Какой объем 0,1 М NaOH надо добавить к 30,0 мл 0,02 М Na_2H_2Y , чтобы получить раствор с pH 10,0? Ответ: 2,1 мл.

28. Какую массу $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ надо растворить в 70,0 мл 0,01 М HNO_3 , чтобы получить раствор с pH 3,0? Ответ: 0,82 г.

29. Какую массу $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ надо растворить в 40,0 мл 0,01 М NaOH, чтобы получить раствор с pH 5,5? Ответ: 0,83 г.

30. В 0,5 л раствора содержится 4,1 г CH_3COONa . Вычислить pH. Ответ: 8,88.

31. Рассчитать pH раствора, полученного при смешении равных объемов 0,1 М $H_2C_2O_4$ и 0,2 М NaOH. Ответ: 8,48.

Глава 4 РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

4.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

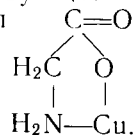
Комплексные соединения состоят из центрального иона (атома) М и окружающих его лигандов L. Сложность строения и своеобразие физико-химических и других свойств этих соединений привели к появлению многочисленных определений самого понятия комплексное или координационное соединение. Однако общепринятого, достаточно совершенного определения создать пока не удалось. Под комплексными соединениями будем иметь

* Cit^{3-} — анион лимонной кислоты.

** Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Лиганды характеризуются дентатностью (от лат. *dentatus* — зубчатый), т. е. способностью занимать определенное число координационных мест около центрального иона. Моно- или ододентатные лиганды занимают одно координационное место (OH^- , F^- , NH_3 и др.), би- или двудентатные — два (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$ и др.) и т. д. Существуют пяти- и шестидентатные лиганды и лиганды с еще более высокой дентатностью, которая не всегда реализуется в связи с ограниченной координационной емкостью центрального иона. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл — замкнутую группировку атомов. В простейшем случае, например, в результате реакции

$$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- = \text{CuNHCH}_2\text{COO}^+$$
 образующееся соединение содержит один пятичленный цикл $\text{C}=\text{O}$. Нередко в молекуле координационного соеди-



нения насчитывается два, три и большее число циклов. Увеличение прочности координационных соединений, содержащих пяти- или шестичленные циклы, было замечено еще Л. А. Чугаевым и обобщено им в известном правиле циклов. Впоследствии координационные соединения с одним или несколькими циклами стали называть хелатными (от англ. *chelate* — клешня) или просто хелатами. В этой терминологии нашла отражение несложная аналогия полидентатного лиганда с клешней, прочно захватывающей ион металла при образовании координационного соединения. Типичными хелатами являются соединения ионов металлов с комплексонами, имеющие большое значение в современной аналитической химии.

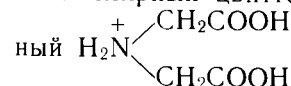
Комплексонами называют группу полиаминополикарбоновых кислот, простейшим представителем которой является

иминодиуксусная кислота $\text{NH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$ В вод-

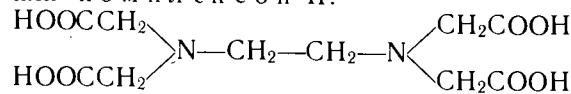
ном растворе она имеет бетаиновую структуру, т. е. существует в виде биполярного, так называемого цвит-

тер-иона, несущего противоположные заряды $\text{H}_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$

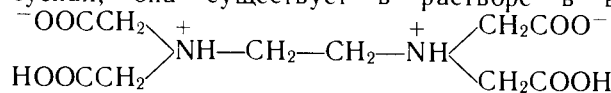
В кислом растворе карбоксильная группа также протонируется и биполярный цвиттер-ион превращается в обычный однознач-



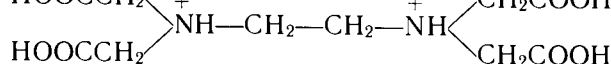
Широко известным представителем комплексов является этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТА, или комплексон II:



сусная, она существует в растворе в виде цвиттер-иона



кислении переходит в шестиосновный катион кислоты



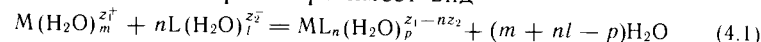
соль ЭДТА известна также под названием комплексона III или трилона Б и др.

Равновесия в растворах комплексонов имеют довольно сложный характер. Для их расчета обычно используют соотношения типа (3.39) — (3.41). Как показывают расчеты, при любом значении рН в области от 0,5 до 3,0 в растворе в заметных количествах одновременно существуют 3—4 частицы и доля ни одной из них не превышает 50 %. Известны также комплексоны, содержащие гетероатомы (серу, кислород и др.) и кроме карбоксильной другие кислотные группы — алкилфосфоновую, алкиларсоновую, оксигруппу и т. п.

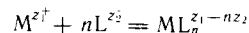
Значение комплексонов очень велико. Появление комплексонов открыло широкие перспективы и многообразные возможности применения их в аналитической химии. Были разработаны новые методики анализа и найдены простые решения многих сложных аналитических проблем. С помощью комплексонов может быть определено более 60 элементов. Почти ни один раздел аналитической химии не обходится в настоящее время без применения комплексонов. Комплексоны эффективно применяют также во многих отраслях народного хозяйства.

4.2. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Поскольку ионы в водном растворе гидратированы (в неводном — сольватированы), уравнение реакции образования комплексного соединения в растворе имеет вид



Однако схема (4.1) громоздка. Для удобства уравнение реакции комплексообразования обычно записывают в более простом виде:



имея в виду, что участники реакции гидратированы (сольватированы).

Опуская для простоты заряды ионов, получаем простую схему реакции комплексообразования в растворе:

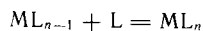


В качестве лигандов выступают не только ионы, но и нейтральные молекулы (аммиак, амины, тиомочевина и др.).

Константа равновесия реакции комплексообразования (4.2) называется константой устойчивости комплексного соединения

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} \quad (4.3)$$

Процесс образования и диссоциации комплексного соединения в действительности протекает ступенчато:



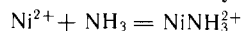
Соответствующие константы равновесия

$$\kappa_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}$$

называют ступенчатыми константами устойчивости в отличие от общей или суммарной константы устойчивости, выражение которой дается уравнением (4.3)*. Ступенчатые константы устойчивости связаны с общей простым соотношением:

$$\beta_n^0 = \kappa_1^0 \kappa_2^0 \dots \kappa_{n-1}^0 \kappa_n^0$$

Для простейшего комплекса ML , например для $NiNH_3^{2+}$, понятия общей и ступенчатой констант устойчивости совпадают:



$$\beta_1^0 = \kappa_1^0 = \frac{a_{NiNH_3^{2+}}}{a_{Ni^{2+}} a_{NH_3}}$$

* Величину, обратную константе устойчивости, называют константой нестойкости:

$$K_n^0 = \frac{1}{\beta_n^0} = \frac{a_M a_L^n}{a_{ML_n}}$$

и, соответственно, ступенчатой константой нестойкости:

$$k_n^0 = \frac{1}{\kappa_n^0} = \frac{a_{ML_{n-1}} a_L}{a_{ML_n}}$$

Учитывая связь активности частицы с ее концентрацией (2.4), уравнение (4.3) можно переписать:

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \frac{\gamma_{ML_n}}{\gamma_M \gamma_L^n} = \beta_n \frac{\gamma_{ML_n}}{\gamma_M \gamma_L^n}, \quad (4.4)$$

где β_n — концентрационная константа устойчивости, равная

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (4.5)$$

Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора передается уравнением (2.8). При логарифмировании (4.4) и сочетании с (2.8.) получаем

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2I \right), \quad (4.6)$$

где β_n^0 и β_n — термодинамическая и концентрационная константы устойчивости соответственно; A — коэффициент, рассчитываемый по теории Дебая—Хюккеля (для водных растворов при $25^\circ A = 0.509$); I — ионная сила $\Delta v z_i^2 = z_{ML_n}^2 - z_M^2 - n z_L^2$.

Чем выше заряды реагирующих частиц, тем больше эффект ионной силы. Область применимости уравнения (4.6) ограничивается растворами с ионной силой 0,7...0,8. При более высоких значениях ионной силы константы устойчивости с ростом ионной силы начинают возрастать.

В растворах с постоянной ионной силой концентрационные константы устойчивости сохраняют постоянство, что позволяет рассчитывать в растворах непосредственно равновесные концентрации.

Для нахождения констант устойчивости обычно используют специальные функции, легко вычисляемые из опытных данных и связанные простыми математическими зависимостями с константами устойчивости. Широкое распространение получила «функция образования» n , предложенная Я. Бьеррумом:

$$\bar{n} = \frac{c_L^0 - [L]}{c_M^0},$$

где c_L^0 и c_M^0 — общие концентрации лиганда и иона металла-комплексобразователя (центрального иона) соответственно: $[L]$ — равновесная концентрация лиганда.

Функция образования $\bar{n}$ представляет собой отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс или комплексы, к общей концентрации иона металла-комплексобразователя. По физическому смыслу функция образования является своеобразным средним координационным числом и может изменяться от нуля, когда в растворе нет комплексообразования ($c_L^0 = [L]$), до предельного максимального значения координационного числа.

Связь функции образования с константами устойчивости можно установить на основании следующих соображений. Кон-

центрация лиганда, связанного в комплексы ML , ML_2 , ..., ML_n , будет равна

$$c_L^0 - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

или, учитывая (4.5):

$$c_L^0 - [L] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n. \quad (4.7)$$

Общую концентрацию металла можно представить суммой:

$$c_M^0 = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

или с учетом (4.5)

$$c_M^0 = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n. \quad (4.8)$$

При делении (4.7) на (4.8) получаем

$$n = \frac{c_L^0 - [L]}{c_M^0} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}.$$

Существует несколько методов расчета констант устойчивости по функции образования и другим экспериментальным данным. Наиболее точными являются распространенные в последнее время машинные методы расчета, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия.

При решении некоторых вопросов возникает необходимость найти долю данного комплекса ML_m , т. е. его относительную концентрацию:

$$x_{ML_m} = \frac{[ML_m]}{c_M^0}$$

или

$$x_{ML_m} = \frac{\beta_m[M][L]^m}{c_M^0}. \quad (4.9)$$

Подставляя уравнение (4.8) в (4.9), получаем

$$x_{ML_m} = \frac{\beta_m[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}. \quad (4.10)$$

Величина x_{ML_m} может изменяться от $x_{ML_m} = 0$ (при $[ML_m] = 0$, т. е. при отсутствии данного комплекса) до $x_{ML_m} = 1$ (при отсутствии других комплексов $[ML_m] = c_M^0$).

В качестве примера рассчитаем при 25 °C выход различных продуктов ступенчатого комплексобразования в растворе, содержащем $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Hg(ClO_4)_2$ и $0,020$ моль/л $NaCl$ в присутствии $0,5$ М $HClO_4$, предотвращающей гидролиз иона Hg^{2+} и обеспечивающей заданное значение ионной силы.

В растворе образуются хлоридные комплексы $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$, константы устойчивости которых в этих условиях равны: $\beta_{HgCl^+} = 5,50 \cdot 10^6$, $\beta_{HgCl_2} = 1,66 \cdot 10^{13}$, $\beta_{HgCl_3^-} = 1,48 \cdot 10^{14}$, $\beta_{HgCl_4^{2-}} = 1,45 \cdot 10^{15}$.

Равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе будет близка к общей концентрации этого иона, т. е. $[Cl^-] \approx 0,020$ моль/л, поскольку концентрация ионов Hg^{2+} много меньше.

Долю каждого комплекса рассчитываем по уравнению (4.10):

$$x_{HgCl^+} = \frac{5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14} (2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 1,37 \cdot 10^{-5};$$

$$x_{HgCl_2} = \frac{1,66 \cdot 10^{13} (2,0 \cdot 10^{-2})^2}{1 + 5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14} (2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 0,8246;$$

$$x_{HgCl_3^-} = 0,1466; \quad x_{HgCl_4^{2-}} = 0,0288.$$

Таким же образом рассчитываются молярные доли комплексов при других концентрациях хлорида. Результаты расчета представляют графически в виде зависимости $x_{ML_m} = f \lg [L]$. Таким образом, получают диаграмму равновесий, или диаграмму распределения комплексных форм.

Диаграмма равновесий в растворе хлоридных комплексов ртути представлена на рис. 4.1. Как здесь видно, большую область доминирования имеет комплекс $HgCl_2$. Максимальная доля комплексов $HgCl^+$ и $HgCl_3^-$ едва достигает 40...50% и область существования заметных количеств этих компонентов очень невелика. При равновесной концентрации хлорида, близкой к 1,0 М и выше, в растворе доминирует комплекс $HgCl_4^{2-}$.

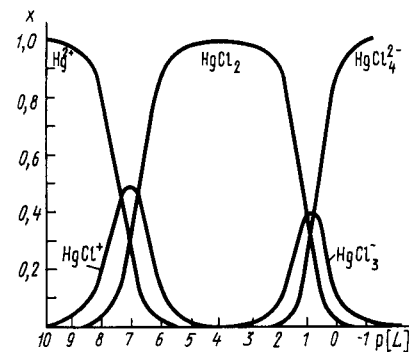


Рис. 4.1. Диаграмма равновесий в растворах хлоридных комплексов ртути (II)

4.3. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Константа устойчивости β^0 связана с изменением стандартной энергии Гиббса при образовании координационного соединения из центрального иона и лигандов уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta^0. \quad (4.11)$$

Величина ΔG^0 может быть рассчитана по стандартным энергиям Гиббса образования каждого участника реакции комплексобразования с помощью уравнения типа (2.14). Затем по соотношению (4.11) может быть рассчитана константа устойчивости.

Например, изменение стандартной энергии Гиббса в реакции



при 298,15K будет равно

$$\Delta G_{(4.12)}^0 = \Delta_f G^0(HgCl_2, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., 298,15K}) - \Delta_f G^0(Hg^{2+}, p-p, H_2O, \text{станд. с., 298,15K}) - 2\Delta_f G^0(Cl^-, p-p, H_2O, \text{станд. с., 298,15K}). \quad (4.13)$$

По справочным данным находим:

$$\Delta_f G^0(\text{HgCl}_2, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с., гип. недисс., } 298,15\text{K}) = -177,23 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(\text{Hg}^{2+}, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с., } 298,15\text{K}) = 164,68 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(\text{Cl}^-, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с., } 298,15\text{K}) = -131,26 \text{ кДж/моль}.$$

Подставляем эти значения в уравнение (4.13):

$$\Delta G^0_{(4.12)} = -177,23 - 164,68 - 2(-131,26) = -79,39 \text{ кДж/моль}.$$

По уравнению (4.11) находим логарифм константы устойчивости HgCl_2 :

$$\lg \beta^0_{\text{HgCl}_2} = \frac{79390}{2,303RT} = \frac{79390}{2,303 \cdot 8,313 \cdot 298,15} = \frac{79390}{5707,93} = 13,91.$$

4.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В соответствии с уравнением (2.12) зависимость констант устойчивости от температуры имеет вид

$$\frac{d \ln \beta}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.14)$$

где ΔH — изменение энтальпии в реакции комплексообразования (или тепловой эффект).

Из уравнения (4.14) следует, что константы устойчивости координационных соединений при протекании экзотермических реакций с ростом температуры уменьшаются, а при протекании эндотермических — увеличиваются. Тепловой эффект образования многих важных координационных соединений не превышает 10,0...15,0 кДж/моль, что может вызвать изменение в константе устойчивости не более чем на 0,1 логарифмической единицы при изменении температуры на 10°. Во многих случаях с этими изменениями можно не считаться. Большим тепловым эффектом (40 кДж/моль и более) сопровождаются экзотермические реакции образования многих аминных и некоторых других комплексов с нейтральными лигандами. Введение температурной поправки в таких системах может иметь уже существенный практический интерес.

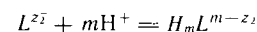
Температурная зависимость констант устойчивости у многих координационных соединений имеет вид вогнутой параболы, т. е. с ростом температуры устойчивость проходит через минимум.

Влияние температуры на равновесия в растворах координационных соединений не ограничивается влиянием только на константы устойчивости. Равновесия комплексообразования почти всегда осложняются равновесиями кислотно-основного взаимодействия. Константы равновесия таких реакций также подчиняются уравнению (2.12) или (4.14), и полнота протекания любой суммарной реакции с ростом температуры будет увеличиваться, если реакция эндотермична, и уменьшаться, если реакция экзотермична. Кроме того, повышение температуры может вызвать проте-

кание новых химических процессов; разрушение или окисление кислородом воздуха некоторых лигандов или комплексообразователей, гидролиз полифосфатов и т. д.

4.5. УСЛОВНЫЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ

Реакция образования координационного соединения в реальных условиях довольно редко протекает по схеме (4.1) в связи с многообразием форм существования в растворе центрального иона M или лиганда L в зависимости от pH и состава раствора. Многие лиганды (анионы слабых кислот, амины и т. д.) обладают значительным сродством к протону и в растворе могут протонироваться:



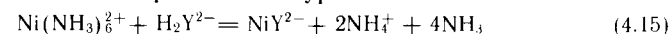
В результате этих реакций равновесная концентрация лиганда L^{z-} уменьшается. В то же время кислая среда часто оказывается необходимой, чтобы предотвратить гидролиз иона металла. В реальных условиях протонированные частицы HL , H_2L и т. д. также могут выступать в качестве лиганда:



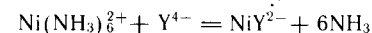
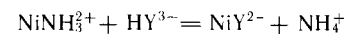
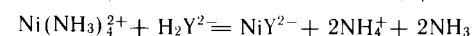
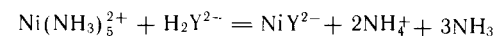
что еще более осложняет общую картину.

Наряду с основным в растворе может оказаться еще несколько лигандов, введенных, например, как компоненты буферной смеси. В таких системах возникают конкурирующие равновесия или происходит образование комплексов с разнородными лигандами, что также приходится учитывать. Необходимость учета большого числа равновесий в растворе значительно усложняет математический аппарат и обычно требует применения ЭВМ.

Если, например, к аммиачному раствору нитрата никеля добавить водный раствор ЭДТА (H_2Y^{2-}), то простейшую схему взаимодействия можно представить уравнением



При более детальном рассмотрении этой схемы следует учитывать ступенчатые равновесия в растворе аммиачных комплексов и в растворе лиганда. Вместо одного уравнения реакции (4.15) в этом случае появится еще несколько:



Чтобы учесть все равновесия, очевидно, следует записать уравнения химических реакций и уравнения материального баланса, а затем решить систему уравнений с многими неизвестными. Это путь трудоемкий и длительный, не всегда необходимый.

Для решения многих химико-аналитических вопросов детальные трудоемкие расчеты химических равновесий не являются обязательными. Нередко бывает необходимо рассчитать концентрацию координационного соединения только с одним интересующим лигандом или найти какую-то суммарную концентрацию. Такие расчеты легко выполняются с помощью так называемых кажущихся или условных констант устойчивости, введенных Г. Шварценбахом. В данном случае условная константа устойчивости этилендиаминтетраацетатного комплекса никеля в аммиачной среде будет иметь вид

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}, \quad (4.16)$$

где $[\text{Ni}^{2+}]'$ и $[\text{Y}^{4-}]'$ — суммарные равновесные концентрации соответственно ионов Ni^{2+} и Y^{4-} , не связанных в NiY^{2-} , а существующих в растворе в другой форме.

Суммарная равновесная концентрация ионов Ni^{2+} , не связанных в NiY^{2-} , в данном случае будет равна:

$$[\text{Ni}^{2+}]' = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiNH}_3^+] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \dots + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]. \quad (4.17)$$

Разделим уравнение (4.17) на $[\text{Ni}^{2+}]$:

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]'}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{NiNH}_3^+]}{[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} + \dots + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}. \quad (4.18)$$

Но

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \beta_n [\text{NH}_3]^n \quad (4.19)$$

При подстановке уравнения (4.19) в (4.18) получаем

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]'}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_6 [\text{NH}_3]^6 = \alpha_{\text{NiNH}_3}. \quad (4.20)$$

Величину α_{NiNH_3} или, в более общей форме, α_{NiL} называют коэффициентом побочной реакции или α -коэффициентом. Если побочных реакций нет, то $[\text{L}] = 0$ и $[\text{M}]' = [\text{M}]$.

Аналогично находят коэффициент побочной реакции для лиганда, взаимодействующего с протоном. Суммарная равновесная концентрация Y^{4-} -ионов, т. е. частиц, не связанных в комплексе NiY^{2-} , будет равна:

$$[\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}].$$

Разделим эту величину на $[\text{Y}^{4-}]$:

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_3\text{Y}^{-}]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]}. \quad (4.21)$$

Слагаемые правой части уравнения (4.21) можно выразить через константы диссоциации кислоты и равновесную концентрацию ионов водорода:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_4}; \quad \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_3 K_4} \text{ и т. д.}$$

Подставляем эти величины в уравнение (4.21) и находим коэффициент побочной реакции лиганда:

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} = \alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)}. \quad (4.22)$$

Выражения (4.20) и (4.22) подставляем в (4.16):

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \alpha_{\text{NiNH}_3} [\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)}} = \frac{\beta_{\text{NiY}^{2-}}}{\alpha_{\text{NiNH}_3} \alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)}}. \quad (4.23)$$

Соотношение (4.23) связывает условную константу устойчивости $\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$ с концентрационной $\beta_{\text{NiY}^{2-}}$ и коэффициентами побочных реакций.

При фиксированном pH и постоянной концентрации дополнительного лиганда, в данном случае NH_3 , условная константа устойчивости является величиной постоянной.

Чем больше коэффициент побочной реакции, тем меньше условная константа устойчивости и, следовательно, тем меньше концентрация NiY^{2-} в данных условиях.

Условные константы устойчивости имеют большое практическое значение, поскольку при фиксированных pH и концентрации лиганда побочной реакции они постоянны и ими можно пользоваться в расчетах так же, как и обычными константами устойчивости. В то же время расчеты с использованием условных констант значительно менее трудоемки, так как коэффициенты побочных реакций можно рассчитать заранее и табулировать.

4.6. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ

В зависимости от концентрации реагентов, температуры, растворителя и индивидуальных свойств системы скорость комплексообразования изменяется в очень широких пределах. Реакции образования и диссоциации многих комплексов с неорганическими и органическими лигандами протекают очень быстро. Это так называемые лабильные комплексы. Примером лабильного комплекса является тетрааммин меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, образующийся при смешении растворов соли меди и аммиака очень быстро и также быстро разлагающийся при подкислении раствора.

Комплексные соединения, внутренняя сфера которых реагирует очень медленно, или вообще не реагирует, называют инертными. Инертным является, например, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и другие, не разлагающиеся даже в очень кислом

растворе. Деление комплексов на лабильные и инертные несколько условно, так как резкую границу между этими группами достаточно обоснованно провести нельзя. По Таубе, комплексное соединение лабильно, если реакция с участием его 0,1 М раствора заканчивается при комнатной температуре за 1 мин. Однако такой критерий остается произвольным.

Малая скорость образования комплекса при проведении анализа чаще всего нежелательна, так как увеличивает длительность анализа или вынуждает усложнять методику. Однако инертность $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ при осаждении цинка оказывается фактором уже положительным, позволяющим проводить осаждение без разложения ферроцианида.

Влияние температуры на скорость реакции передается уравнением Аррениуса: $k = A e^{-E/RT}$, где k — константа скорости; E — энергия активации.

С ростом температуры скорость реакции комплексообразования увеличивается.

Вопросы

1. Записать выражение для константы устойчивости координационного соединения ML_n . Зависит ли она от температуры, концентрации самого комплексного соединения и ионной силы раствора?

2. В каком растворе концентрация ионов никеля наименьшая и в каком — наибольшая: а) 0,1 М NiSO_4 ; б) 0,1 М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; в) 0,1 М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ при содержании 1 моль/л NH_3 ?

3. Вывести формулы для расчета констант равновесия реакций растворения осадков в растворах: а) AgCl в NH_3 ; б) AgBr в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в) AgI в KCN ; г) Ag_2CrO_4 в NH_3 ; д) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NH_3 ; е) HgS в KI ; ж) Ag_3PO_4 в NH_3 ; з) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в NaOH .

4. Показать расчетом, изменится ли направление реакции взаимодействия: а) 0,1 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 0,5 М NH_3 в присутствии 1,0 М KCN ; б) 0,1 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 0,5 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии 1,0 М KCN ; в) 0,1 М CuSO_4 и 0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии 1,0 М NH_3 ; г) 0,1 М NiSO_4 и 0,2 М Na_2S в присутствии 1,0 М NH_3 ; д) 0,1 М AlCl_3 и 0,1 М Na_3PO_4 в присутствии 1,0 М KF ; е) 0,1 М BiCl_3 и 0,3 М KCl в присутствии 1,0 М KI .

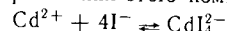
5. Почему HgS не растворяется в концентрированной соляной или азотной кислоте, но растворяется в царской водке?



Задачи

1. Вычислить концентрацию ионов Cd^{2+} в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 2 моль KI .

В указанных условиях практически весь ион Cd^{2+} связывается в комплексный ион CdI_4^{2-} . Равновесие образования этого комплекса



характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{CdI}_4^{2-}} = \frac{[\text{CdI}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 1,26 \cdot 10^6.$$

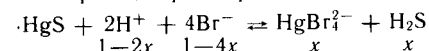
При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что $[\text{CdI}_4^{2-}] = c_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 0,1$ моль/л, $[\text{I}^-] = c_{\text{I}^-}^0 - 4c_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 2 - 4 \cdot 0,1 = 1,6$ моль/л. Равновесную концентрацию аква-ионов кадмия рассчитывают по формуле

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}^0}{\beta_{\text{CdI}_4^{2-}}(c_{\text{I}^-}^0 - 4c_{\text{Cd}^{2+}}^0)^4} = \frac{0,1}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (1,6)^4} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Введение KI в раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ понизило концентрацию Cd^{2+} от 0,1 до $1,21 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

2. Вычислить растворимость HgS (моль/л) в 1 М HBr .

Исходя из уравнения реакции растворения



найдем константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{HgBr}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{Br}^-]^4} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{\text{PP}_{\text{HgS}}\beta_{\text{HgBr}_4^{2-}}}{K_{1,2}} =$$

$$= \frac{1,6 \cdot 10^{-52} \cdot 1,0 \cdot 10^{21}}{2,5 \cdot 10^{-20}} = 6,4 \cdot 10^{-12}.$$

Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{x^2}{(1-2x)^2(1-4x)^4} = 6,4 \cdot 10^{-12}.$$

Значение K достаточно мало, поэтому $1-2x \approx 1$ и $1-4x \approx 1$ моль/л. Отсюда $x^2 = 6,4 \cdot 10^{-12}$ и $x = 2,53 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

3. Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 1 М $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.

В водном растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ практически полностью диссоциирован на ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и ClO_4^- , причем

$$c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}^0 = c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2}^0 = 1 \text{ моль/л}; c_{\text{ClO}_4^-}^0 = 2c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2}^0 = 2 \text{ моль/л.}$$

Диссоциация комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ происходит ступенчато. Для расчета используем константы устойчивости аммиаков цинка:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,52 \cdot 10^2; \quad \beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 5,5 \cdot 10^6;$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 2,69 \cdot 10^4; \quad \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,0 \cdot 10^8.$$

Введем обозначения: $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{+}}$ и $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}$ — молярные доли частиц.

При рассмотрении ионных равновесий установлено, что

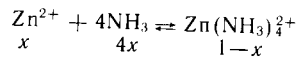
$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = \frac{\beta_1[\text{NH}_3]}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_2[\text{NH}_3]^2}{D},$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{+}} = \frac{\beta_3[\text{NH}_3]^3}{D} \text{ и } \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{\beta_4[\text{NH}_3]^4}{D},$$

где

$$D = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4.$$

Чтобы вычислить молярную долю каждой частицы α , необходимо знать равновесную концентрацию NH_3 в данном растворе. Для ее расчета используем метод последовательных приближений. В первом приближении оценим равновесную концентрацию NH_3 на основании суммарной константы образования:



$$\beta_4 = \frac{1-x}{x(4x)^4} = 5,0 \cdot 10^8.$$

Принимая $1 - x \approx 1$ моль/л, получаем

$$x = \sqrt[5]{\frac{1}{5,0 \cdot 10^8 \cdot 4^4}} = \sqrt[5]{7,8 \cdot 10^{-12}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$[\text{NH}_3] = 4(6,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л и } D = 262,0.$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn^{2+}} &= 1/262,0 = 3,82 \cdot 10^{-3}, & \alpha_{Zn(NH_4)_2^{2+}} &= 3,65/262,0 = 1,39 \cdot 10^{-2}, \\ \alpha_{Zn(NH_3)_4^{2+}} &= 15,5/262,0 = 5,92 \cdot 10^{-2}, & \alpha_{Zn(NH_3)_5^{2+}} &= 76,0/262,0 = 2,90 \cdot 10^{-1}, \\ \alpha_{Zn(NH_3)_6^{2+}} &= 165,9/262,0 = 6,33 \cdot 10^{-1} \end{aligned}$$

Составим контрольный баланс по NH_3 :

В комплекс	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	его вошло	$6,33 \cdot 10^{-1} \cdot 1,4 = 2,532$	моль/л
»	$Zn(NH_3)_3^{2+}$	»	$2,90 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 = 0,870$	моль/л
»	$Zn(NH_3)_2^{2+}$	»	$5,92 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 = 0,118$	моль/л
»	$Zn(NH_3)^{2+}$	»	$1,39 \cdot 10^{-2} \cdot 1,1 = 0,014$	моль/л

Всего в комплексы связано NH_3 3,534 моль/л

Следовательно, несвязанного аммиака будет $4,000 - 3,534 = 0,466$ моль/л. Эта равновесная концентрация NH_3 существенно отличается от той, которой задались в расчете ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Дальнейшее решение задачи выполняем так, чтобы методом последовательных приближений найти, при какой концентрации лиганда заданное и найденное по расчету значения ее совпадут. Задаемся $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л. При этой концентрации аммиака $D = 55\,785$, а $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = 2,73 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 4,82 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = 0,099$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 0,896$.

Концентрация NH_3 , связанного в комплексы, составляет $(0,896 \cdot 1,4) + (0,099 \cdot 1,3) + (0,005 \cdot 1,2) = 3,891$ моль/л, а равновесная концентрация NH_3 , равная $4,000 - 3,891 = 0,109$ моль/л, практически совпадает с заданной 0,1 моль/л. Пользуясь значениями α_i последнего приближения, определим равновесные концентрации всех частиц в 1 М $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$:

$$[\text{NH}_3] = 1,09 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4} \cdot c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4}^0 = 7,73 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = a_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}^0 (\text{ClO}_4)_2 = 4,82 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = a_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3} c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4}^0 (\text{ClO}_4)_2 = 0,099 \cdot 1 = 0,099 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 (\text{ClO}_4)_2 = 0,896 \cdot 1 = 0,896 \text{ моль/л.}$$

Если концентрация лиганда намного превышает концентрацию центрального иона, то, очевидно, равновесная и общая концентрация лиганда близки между

собой, поэтому необходимость в методе последовательных приближений отпадает. В этом случае в формулу для β подставляют общую концентрацию лиганда.

4. Вычислить концентрацию иона-комплексообразователя в растворе, содержащем 0,1 моль/л $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и 0,5 моль/л NH_3 .
 Ответ: $2,36 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

5. Вычислить концентрацию Hg^{2+} в растворе, содержащем 0,01 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,08 моль/л KI . Ответ: $5,78 \cdot 10^{-27}$ моль/л.

6. Вычислить концентрацию Cd^{2+} в растворе, содержащем $0,02 \text{ моль/л } \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $1 \text{ моль/л } \text{NH}_3$. Ответ: $7,69 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$.

7. К 0,2 М NiSO_4 добавили равный объем 2 М NH_3 . Вычислить концентрацию ионов Ni^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Ответ: $2,62 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

8. В 1 л раствора содержится 0,1 моль CuSO_4 и 2,4 моль NH_3 . Вычислить концентрацию свободных ионов Cu^{2+} , если считать, что образуются комплексные ионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Ответ: $5,83 \times 10^{-15}$ моль/л.

9. Вычислить концентрацию Hg^{2+} в растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,4 моль/л NaCl . Ответ: $1,88 \times 10^{-14}$ моль/л.

10. В 0,6 М $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ ввели цианид-ион так, что концентрация последнего получилась 0,005 моль/л. Определить концентрацию Cu^+ в растворе. Ответ: $2,41 \cdot 10^{-24}$ моль/л.

11. К раствору, содержащему 25,96 г/л CoCl_2 , добавили равный объем раствора аммиака с концентрацией 2,8 моль/л. Вычислить концентрацию свободных ионов Co^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$. Ответ: $8,51 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

12. Какое количество NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы снизить концентрацию Hg^{2+} до 10^{-11} моль/л за счет образования комплексных ионов $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$?
 Ответ: $4,37 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

13. Вычислить растворимость (моль/л) в 1 М NH_3 соединений: а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; б) AgBr . Ответ: а) $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $2,98 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

14. Вычислить растворимость (моль/л) $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 1 М NaOH.
 Ответ: 0,909 моль/л.

15. Вычислить равновесные концентрации Ag^+ , AgNH_3^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, NH_3 в растворе, содержащем 0,05 моль/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$.
 Ответ: $3,12 \cdot 10^{-4}$; $1,96 \cdot 10^{-3}$; $4,77 \cdot 10^{-2}$; 0,003 моль/л.

16. Вычислить равновесные концентрации Mg^{2+} , MgC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,2 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ответ: $1,62 \cdot 10^{-4}$; $6,10 \cdot 10^{-3}$; $4,37 \cdot 10^{-2}$; 0,106 моль/л.

17. В 10 мл 2М HCl растворили 0,1267 г FeCl_2 . Вычислить равновесные концентрации Fe^{2+} , FeCl^+ , FeCl_2 , Cl^- . Ответ: $6,20 \cdot 10^{-3}$; $2,90 \cdot 10^{-2}$; $6,48 \cdot 10^{-2}$; 2,04 моль/л.

Глава 5

ОСАЖДЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Равновесие малорастворимого соединения M_pX_q с его насыщенным раствором, в котором он диссоциирует нацело:*

$$M_pX_q(\tau) = pM(p) + qX(p) \quad (5.1)$$

количественно может быть охарактеризовано константой равновесия:

$$K^0 = \frac{a_M^p a_X^q}{a_{M_pX_q}}$$

Активность твердого соединения постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K^0 a_{M_pX_q} = a_M^p a_X^q = \text{ПР}^0. \quad (5.2)$$

Полученная таким образом константа равновесия называется произведением растворимости и обозначается как ПР^0 (по рекомендации ИЮПАК произведение растворимости обозначается как K_s^0).

Существенно важно отметить, что произведение растворимости характеризует не просто насыщенный раствор, но находящуюся в равновесии систему раствор—осадок. Величину ПР^0 иногда называют термодинамическим произведением растворимости или произведением активностей, отмечая тем самым, что в выражение константы равновесия входят активности, а не концентрации ионов.

Учитывая связь активности ионов с их концентрацией (2.4), уравнение (5.2) можно переписать:

$$\text{ПР}^0 = a_M^p a_X^q = [M]^p [X]^q \gamma_M^p \gamma_X^q = \text{ПР} \gamma_M^p \gamma_X^q.$$

Величину

$$[M]^p [X]^q = \text{ПР}$$

называют концентрационным произведением растворимости. Зависимость этой величины от ионной силы передается уравнением типа (2.11):

$$\lg \text{ПР} = \lg \text{ПР}^0 + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right), \quad (5.3)$$

где

$$\Delta v z_i^2 = p z_M^2 + q z_X^2. \quad (5.4)$$

* Заряды ионов для простоты опущены.

При нулевой ионной силе численные значения ПР и ПР^0 совпадают.

При постоянной ионной силе величина ПР может быть использована для проведения вполне строгих расчетов в системе насыщенный раствор—осадок. Для проведения приближенных расчетов нередко приравнивают $\text{ПР} = \text{ПР}^0$ и в расчетах используют табличное значение ПР^0 .

Произведение растворимости малорастворимого соединения M_pX_q связано с его растворимостью простым соотношением. В насыщенном растворе (5.1) растворимость соединения M_pX_q составляет S моль/л и концентрация ионов в этом растворе будет равна: $[M] = pS$ и $[X] = qS$. Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости, принимая $\text{ПР}^0 = \text{ПР}$:

$$\text{ПР} = [pS]^p [qS]^q = p^p q^q S^{p+q}. \quad (5.5)$$

Откуда

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{\text{ПР}}{p^p q^q}}. \quad (5.6)$$

Соотношения (5.5) и (5.6) позволяют рассчитывать ПР по растворимости и, наоборот, рассчитывать растворимость, если известно ПР . Например, для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 &\rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ \text{ПР}^0 &= a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

По уравнению (5.6) можно найти растворимость

$$S = \sqrt[3]{\frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Влияние ионной силы на произведение растворимости и, следовательно, на растворимость малорастворимого соединения передается уравнением (5.3). Величина $\Delta v z_i^2$, вычисляемая по соотношению (5.4), для процесса растворения ионных соединений всегда положительна и в соответствии с (5.3) с увеличением ионной силы растворимость малорастворимого соединения и его ПР возрастают.

Рассчитаем в качестве примера по уравнению (5.3) произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и затем его растворимость при ионной силе 0,6:

$$\begin{aligned} \lg \text{ПР} &= -10,46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) 0,509 \left(\frac{0,6^{1/2}}{1 + 0,6^{1/2}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = -9,49; \\ S &= \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{4}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Как видно, в растворе с ионной силой 0,6 произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ увеличилось примерно на порядок по сравнению с величиной при нулевой ионной силе, а растворимость соли возросла более чем в 2 раза.

Чем выше заряд ионов, образующих малорастворимое соединение, тем больше возрастает ПР с увеличением ионной силы.

5.1.1. Произведение растворимости и изменение стандартной энергии Гиббса при осаждении

Произведение растворимости является константой равновесия процесса растворения. Процесс образования осадка противоположен процессу растворения, поэтому константа процесса осаждения будет величиной, обратной произведению растворимости, т. е. будет равна $1/PP^0$.

Изменение стандартной энергии Гиббса при образовании осадка связано с произведением растворимости малорастворимого соединения уравнением, аналогичным уравнению (2.13):

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{PP^0} = RT \ln PP^0.$$

Величину ΔG^0 можно рассчитать по уравнению (2.14) и табличным данным термодинамического справочника, и затем найти произведение растворимости:

$$\lg PP^0 = \frac{\Delta G^0}{2,303RT}.$$

5.1.2. Условие выпадения осадка

! Свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях называют правилом произведения растворимости.

По правилу произведения растворимости невозможно существование таких растворов, в которых произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышало бы табличное значение PP при данной температуре. Если произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышает PP , то должно произойти образование осадка и концентрация ионов в растворе должна уменьшиться до таких значений, которые удовлетворяли бы правилу PP . Таким образом, условием выпадения осадка является превышение в данном растворе табличного значения PP^* .

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно теоретически обосновать условия осаждения осадков, их растворения и условия протекания других реакций в растворе.

Можно предвидеть, произойдет ли выпадение осадка при смешении растворов заданной концентрации, например при смешении одинаковых объемов 0,02 М растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 . После смешения концентрация каждого иона за счет разбавления уменьшится в 2 раза и будет составлять $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/л. Их произведение равно $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$. Это число намного превышает табличное значение $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, поэтому при смешении 0,02 М растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 образуется осадок $BaSO_4$.

В соответствии с правилом PP , если концентрация (активность) одного из ионов, входящих в выражение PP , увеличивается, то концентрация (активность) другого уменьшается, и на-

* Пересыщенные растворы не рассматриваются.

оборот, если концентрация (активность) одного будет уменьшаться, то другого — увеличиваться.

Это действие одноименного иона лежит в основе многих методов количественного осаждения и разделения и широко используется в аналитической химии.

Рассчитаем, как изменится растворимость $Ag_2C_2O_4$ под действием одноименного иона, когда концентрация оксалата натрия в растворе составит 0,2 моль/л. Ионная сила 0,2 М $Na_2C_2O_4$ равна 0,6. Величина $PP_{Ag_2C_2O_4}$ при этой ионной силе составляет $3,2 \cdot 10^{-10}$. Вводим обозначения равновесных концентраций и подставляем их в выражение произведения растворимости:

$$[Ag^+] = x; [C_2O_4^{2-}] = 0,2 + 1/2x;$$

$$PP = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = x^2(0,2 + 1/2x).$$

Однако прежде чем проводить расчеты, заметим, что $x \ll 0,2$ и, следовательно, $0,2 + 1/2x \approx 0,2$. Из PP находим:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость $Ag_2C_2O_4$ в присутствии 0,2 М $Na_2C_2O_4$ уменьшилась в 10 раз по сравнению с растворимостью в отсутствие одноименного иона при той же ионной силе.

Можно отметить, что одноименный ион оказывает значительно более существенное влияние на растворимость, чем ионная сила.

Правило произведения растворимости позволяет также рассчитать концентрацию иона-осадителя, при которой концентрация осаждаемого иона составит заданное численное значение.

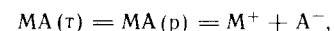
Найдем, при какой концентрации иона Ba^{2+} в растворе концентрация SO_4^{2-} -ионов снизится до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В соответствии с правилом PP

$$[Ba^{2+}] = \frac{PP}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

т. е., если $[Ba^{2+}] \geq 1,1 \cdot 10^{-4}$, то $[SO_4^{2-}] \leq 1 \cdot 10^{-6}$. Этот пример еще раз иллюстрирует влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого соединения.

5.1.3. Произведение растворимости при неполной диссоциации малорастворимого соединения

Если малорастворимое соединение диссоциировано не полностью, в растворе наряду с ионами существуют продукты его неполной диссоциации и, нередко, молекулы малорастворимого соединения. Это характерно для соединений, образованных неорганическими ионами с органическими реагентами (8-оксихинолином, диметилглиоксимом и т. д.), а также для многих сульфидов, некоторых галогенидов и других соединений. Растворение не полностью диссоциированного соединения MA происходит по схеме



причем ионы M^+ и A^- также находятся в равновесии с твердой

фазой. В соответствии с этой схемой растворимость S_{MA} будет равна

$$S_{MA} = [MA] + [M^+] = [MA] + [A^-]$$

или

$$S_{MA} = [MA] + \frac{PR_{MA}}{[A^-]} = [MA] + \frac{PR}{[M^+]}. \quad (5.7)$$

Если β_{MA} — константа устойчивости МА, то

$$[MA] = \beta_{MA} [M^+] [A^-] = \beta_{MA} PR_{MA}. \quad (5.8)$$

Подставляя это соотношение в (5.7), получаем

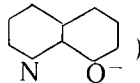
$$S_{MA} = \beta_{MA} PR_{MA} + \frac{PR_{MA}}{[A^-]} = \beta_{MA} PR_{MA} + \frac{PR_{MA}}{[M^+]}. \quad (5.9)$$

Уравнение (5.9) показывает, что растворимость не полностью диссоциированного соединения МА не может быть меньше, чем произведение $\beta_{MA} PR_{MA}$. К этой величине, как к нижнему пределу, стремится растворимость соединения МА при увеличении концентрации одноименного иона в растворе. Например, у $AgCl$ нижний предел растворимости составляет:

$$S_{AgCl} = \beta_{AgCl} PR_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация недиссоциированных молекул в насыщенном растворе малорастворимого соединения, образованного сильной кислотой, обычно очень невелика и не превышает 2...3 % от общей растворимости соединения. Однако у соединений с органическими осадителями и некоторыми другими веществами растворимость часто почти целиком определяется концентрацией недиссоциированных молекул при самых небольших избытках осадителя.

Известно, например, что малорастворимое соединение Fe^{3+} с

8-оксихинолином (FeL_3 , где L — анион 8-оксихинолина )

имеет $PR = 3,1 \cdot 10^{-44}$, а константа устойчивости FeL_3 составляет $8,0 \cdot 10^{36}$. Отсюда по уравнению (5.8) $[FeL_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \times 8,0 \cdot 10^{36} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Следовательно, в любых насыщенных растворах $S_{FeL_3} \geq 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, хотя $PR_{FeL_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$.

5.2. УСЛОВНОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Практическое применение правила произведения растворимости часто осложняется различными реакциями, в которые вступают ионы малорастворимого соединения. Анионы слабых кислот (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и т. д.) и многие катионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} и т. д.) могут вступать в реакции кислотно-основного взаимодействия, катионы могут образовывать координационные соединения с присутствующими анионами или другими лигандами в растворе,

малорастворимое соединение в растворе может быть не полностью диссоциировано и т. д. В результате этих процессов нарушаются простые соотношения типа (5.5) между концентрациями ионов и растворимостью соли.

Для расчета равновесий в таких системах можно воспользоваться условным произведением растворимости PR' .

Условным произведением растворимости называется произведение суммарной концентрации всех форм существования в растворе катиона малорастворимого соединения на суммарную концентрацию всех форм существования аниона этого соединения. Концентрации ионов при этом должны быть в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам ионов.

Условное PR' связано с истинным соотношением

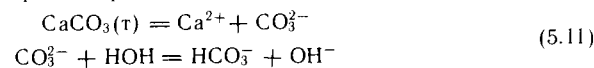
$$PR' = PR \alpha_M \alpha_X, \quad (5.10)$$

где α — коэффициенты (или коэффициенты побочных реакций), которые могут быть рассчитаны таким же способом, какой был применен в расчете α -коэффициентов реакций комплексообразования.

Однако при протекании реакции в гомогенной системе суммарная концентрация реагентов всегда остается постоянной и эффект побочных реакций полностью учитывается α -коэффициентами. В случае реакций растворения протекание побочных реакций может вызвать увеличение растворимости осадка, т. е. увеличение суммарной концентрации растворенного вещества, что усложняет расчеты.

Одной из причин, затрудняющих непосредственное применение соотношений типа (5.5) для различных расчетов, является протекание процессов протолитического взаимодействия ионов малорастворимого соединения с водой.

При расчете произведения растворимости, например $CaCO_3$, необходимо учитывать по меньшей мере два процесса:



Протолитическое взаимодействие иона Ca^{2+} с водой происходит в очень небольшой степени и им можно пренебречь, так же как протолитическим взаимодействием HCO_3^- с водой. Растворимость S_{CaCO_3} будет равна:

$$S_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Однако $PR_{CaCO_3} \neq [Ca^{2+}]^2$, так как $[Ca^{2+}] \neq [CO_3^{2-}]$.

Ранее было показано, что константа равновесия реакции (5.11) равна $2,1 \cdot 10^{-4}$. Ввиду малого численного значения растворимости $CaCO_3$ в воде ($1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) равновесные концентрации ионов в процессе (5.11) находим путем решения квадратного уравнения по формуле (3.25):

$$\begin{aligned} [OH^-] = [HCO_3^-] &= -1,05 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(-1,05 \cdot 10^{-4})^2 + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}} = \\ &= 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Отсюда

$$[CO_3^{2-}] = S - [HCO_3^-] = 1,15 \cdot 10^{-4} - 8,2 \cdot 10^{-5} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости CaCO_3 будет равно

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} = 3,80 \cdot 10^{-9}.$$

По этим данным можно рассчитать также условное произведение растворимости CaCO_3 ($\text{ПР}'$), связанное с истинным ПР соотношением (5.10). Величину α -коэффициента карбонат-иона рассчитываем по уравнению типа (4.22):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}, \quad (5.12)$$

где K_1 и K_2 — ступенчатые константы диссоциации H_2CO_3 .
Находим

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{8,20 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

и подставляем в уравнение (5.12):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{1,22 \cdot 10^{-10}}{4,80 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,22 \cdot 10^{-10})^2}{4,80 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 3,54.$$

Условное произведение растворимости CaCO_3 равно

$$\text{ПР}' = \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,80 \cdot 10^{-9} \cdot 3,54 = 1,35 \cdot 10^{-8}.$$

С растворимостью оно связано простым соотношением

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{ПР}'_{\text{CaCO}_3}}. \quad (5.13)$$

По уравнению (5.13) легко рассчитать растворимость CaCO_3 в воде:

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-8}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

что, естественно, совпадает с приведенным ранее значением.

Одним из достоинств $\text{ПР}'$ является предельно простая форма связи этой величины с растворимостью соединения при разных значениях pH. Трудоемкие вычисления α -коэффициентов можно выполнить заранее для широкого интервала pH и их табулировать для последующего использования в различных расчетах.

5.3. РАСТВОРЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Условие растворения малорастворимого соединения нетрудно установить на основании правила произведения растворимости.

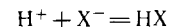
! Растворение соединения, т. е. переход вещества из твердого состояния в раствор, будет происходить до тех пор, пока произведение концентраций ионов в соответствующих степенях не станет равным произведению растворимости.

В момент достижения ПР увеличение концентрации ионов в растворе прекратится, хотя динамический характер равновесия между ионами в растворе и осадком сохранится. Если в такой раствор, находящийся в динамическом равновесии с осадком, ввести реагент, способный взаимодействовать с катионом или анионом или с тем и другим, то в результате взаимодействия равновесная концентрация ионов малорастворимого соединения уменьшится. Чтобы обеспечить концентрацию ионов в растворе, удовлетворяющую произведению растворимости, в раствор из осадка должно перейти некоторое количество вещества. Процесс

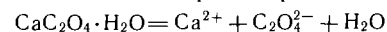
растворения пойдет или до полного растворения осадка, или до установления таких концентраций, которые будут удовлетворять произведению растворимости. Для растворения малорастворимых соединений используют сильные кислоты, комплексообразующие вещества, окислители и т. д.

5.3.1. Растворение под действием сильных кислот

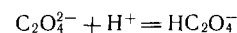
Взаимодействие сильной кислоты с анионом слабой (X^-) происходит по схеме



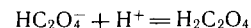
в результате чего концентрация аниона X^- в растворе уменьшается. Если X^- — анион малорастворимой соли, то в результате сдвига равновесия вправо начнется растворение осадка. Например, равновесие в насыщенном растворе оксалата кальция



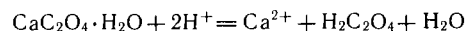
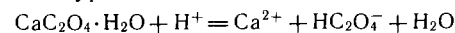
при введении сильной кислоты будет смещаться вправо за счет образования HC_2O_4^- -ионов:



а при дальнейшем увеличении кислотности в растворе появятся молекулы щавелевой кислоты:



В результате этих процессов равновесная концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов уменьшится и из осадка в раствор должны поступить новые количества вещества оксалата кальция. Таким образом растворение оксалата кальция под действием сильной кислоты можно представить уравнениями:



Растворимость соли будет равна:

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \quad (5.14)$$

или

$$S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Концентрацию щавелевой кислоты и продуктов ее ступенчатой диссоциации выразим с помощью констант диссоциации кислоты и произведения растворимости оксалата кальция:

$$S = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ca}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right). \quad (5.15)$$

Подставляем в уравнение (5.15) соотношение (5.14) и после небольших упрощений получаем

$$S = \sqrt{\text{ПР} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)}. \quad (5.16)$$

Растворимость, например, в 0,1 М НСl будет равна

$$S = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left(1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right)} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Сравнение уравнений (4.22), (5.10) и (5.15) показывает, что выражение под знаком радикала в (5.16) является условным произведением растворимости CaC_2O_4 , так как α -коэффициент $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона имеет вид

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}. \quad (5.17)$$

При $[\text{H}^+] = 0,1$ из уравнения (5.17) получаем

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 5,16 \cdot 10^3.$$

По уравнению (5.10) находим условное произведение растворимости

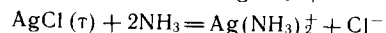
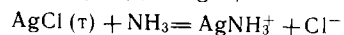
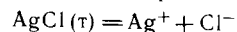
$$\text{PP}' = \text{PP} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 5,16 \cdot 10^3 = 1,19 \cdot 10^{-5}.$$

И далее растворимость соли

$$S = \sqrt{\text{PP}'} = \sqrt{1,19 \cdot 10^{-5}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

5.3.2. Растворение осадков вследствие комплексообразования

Процессы комплексообразования вызывают уменьшение равновесной концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения. Это смещает равновесие в системе раствор — осадок и вызывает, таким образом, растворение осадка. Например, при введении NH_3 в насыщенный раствор AgCl происходит образование аммиачных комплексов серебра AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Таким образом, в насыщенном растворе AgCl в присутствии NH_3 будут существовать равновесия:*



Растворимость AgCl в растворе NH_3 можно представить суммой:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (5.18)$$

и

$$S = [\text{Cl}^-]. \quad (5.19)$$

Слагаемые правой части уравнения (5.18) можно выразить через произведение растворимости, константы устойчивости и равновесную концентрацию аммиака:

* AgCl в растворе считается диссоциированным нацело.

$$S = \frac{\text{PP}}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2).$$

Подставляем сюда уравнение (5.19) и после небольших упрощений получаем

$$S = \sqrt{\text{PP}(1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)}. \quad (5.20)$$

В 0,1 М NH_3 растворимость AgCl будет равна:

$$S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} [1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 (0,1)^2]} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Сравнение уравнений (4.22), (5.10) и (5.20) показывает, что выражение под знаком радикала в (5.20) является условным произведением растворимости AgCl , так как α -коэффициент иона Ag^+ рассчитывался по формуле

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2.$$

При $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л α -коэффициент равен:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,1)^2 = 1,7 \cdot 10^5.$$

Условное произведение растворимости AgCl рассчитываем по уравнению (5.10):

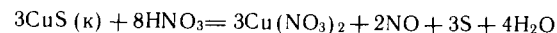
$$\text{PP}' = \text{PP} \alpha_{\text{Ag}^+} = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^5 = 3,0 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда растворимость AgCl в 0,1 М NH_3 :

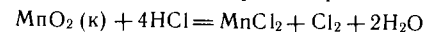
$$S = \sqrt{\text{PP}'} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

5.3.3. Растворение в результате окислительно-восстановительных реакций

Применение окислительно-восстановительных реакций нередко является единственным путем растворения малорастворимого соединения. Типичным примером является растворение многих сульфидов. Например, сульфид меди CuS даже в концентрированной соляной кислоте практически нерастворим (растворимость составляет величину порядка 10^{-7} моль/л). Однако уже в разбавленной азотной кислоте сульфид меди легко растворяется:



Другим примером является MnO_2 . В азотной кислоте это соединение нерастворимо, а в соляной растворяется легко:



что связано с восстановительными свойствами HCl .

В практических условиях анализа обычно применяют комбинированные способы растворения. Часто эти способы взаимосвязаны. Например, HNO_3 действует как сильная кислота и как сильный окислитель. В неорганическом анализе часто используется смесь концентрированных соляной и азотной кислот — так называемая царская водка. Смесь этих кислот действует как

сильная кислота и как сильный окислитель и обладает, кроме того, комплексобразующими свойствами (HCl образует устойчивые комплексные соединения с ионом ртути (II) и некоторыми другими катионами).

5.3.4. Влияние растворителя на растворимость

Растворимость вещества при постоянных температуре и давлении определяется не только свойствами самого вещества, но также свойствами и природой растворителя. Некоторые вещества хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в ряде органических растворителей, другие, наоборот, — хорошо растворимы во многих органических растворителях, но нерастворимы в воде, а третьи хорошо растворимы и в воде, и в некоторых органических растворителях. Неводные растворители очень существенно различаются по своим свойствам и растворяющей способности, поэтому вещества, хорошо растворимые, например, в спиртах или кетонах, оказываются нерастворимыми в бензоле или толуоле, и наоборот. Предсказательная сила существующих теоретических представлений о влиянии природы растворителя на растворимость невелика, а известные эмпирические правила носят качественный характер и имеют массу исключений. Тем не менее накопленный экспериментальный материал по растворимости веществ в различных растворителях и теоретические представления позволяют во многих случаях обоснованно подойти к выбору растворителя для проведения аналитических реакций.

Не потерял своего значения, в частности, тезис о том, что «подобное растворяется в подобном», т. е. положение о том, что растворяемое вещество и растворитель должны быть веществами близкой химической природы. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Многие соли неорганических кислот и другие полярные вещества хорошо растворимы в таких растворителях, как вода, низшие спирты и т. д., и малорастворимы в неполярных — бензоле, тетрахлориде углерода и др. Соединения с органическими анионами растворяются в неполярных растворителях, как правило, лучше, чем в воде. Углеводороды и другие неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях, но не растворяются в полярных. Резкой границы, разумеется, не существует, так как не все вещества являются типично полярными или типично неполярными соединениями.

Электростатическая теория растворов связывает растворимость вещества с диэлектрической проницаемостью растворителя. В зависимости от свойств растворенного вещества с ростом диэлектрической проницаемости растворителя растворимость может возрастать, уменьшаться или проходить через максимум. Растворимость неполярных веществ, как правило, увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

Логарифм растворимости некоторых солей связан линейной

зависимостью с обратной величиной диэлектрической проницаемости растворителя ($1/\epsilon$), однако эта закономерность имеет довольно много исключений.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно вызывает понижение растворимости неорганических соединений. Однако растворимость некоторых тиоцианатов, иодидов и других солей Hg_2Cl_2 , CdI_2 и др.) при этом увеличивается.

Добавление неводного компонента часто используют в практике для уменьшения растворимости и количественного выделения соединений из раствора. Так выделяют, например, CaSO_4 , KClO_4 и другие соединения при введении спирта в исследуемый раствор.

Теоретическое и экспериментальное исследование растворимости соединений остается одной из важных и актуальных задач аналитической химии.

5.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Зависимость ПР от температуры передается уравнением изобары химической реакции (2.12) так же, как температурная зависимость любой другой константы равновесия:

$$\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где ΔH — изменение энтальпии (тепловой эффект растворения).

Процесс растворения большинства малорастворимых соединений в воде эндотермичен ($\Delta H > 0$), поэтому с повышением температуры растворимость осадков, как правило, увеличивается. Известны также соединения, растворимость которых с ростом температуры уменьшается, как, например, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, однако число таких соединений невелико. Температурный коэффициент растворимости у разных соединений весьма различен. Растворимость некоторых веществ в области температур от комнатной до 100°C изменяется в десятки раз, как это наблюдается, например, у PbI_2 . У большинства малорастворимых осадков растворимость от температуры зависит сравнительно мало.

Изменение температуры влияет не только на растворимость, но, нередко, и на состав осадков, особенно, если осадок является кристаллогидратом. Повышение температуры образования осадка обычно приводит к уменьшению числа молекул воды в кристаллогидрате. Так, например, при температурах до 60°C сульфат кальция существует в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выше этой температуры он превращается в $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Такого рода процессы вызывают резкие изломы на кривой зависимости растворимости от температуры.

5.5. РАВНОВЕСИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ДВУХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При проведении осаждения почти всегда приходится учитывать вероятность выпадения в осадок нескольких соединений, поскольку в анализируемом растворе возможно присутствие нескольких ионов, образующих малорастворимое соединение с осадителем.

Иногда бывает необходимо знать, какое из двух или нескольких соединений первым выпадет в осадок и на сколько процентов будет оно осаждено, прежде чем начнется осаждение второго. Эти вопросы решаются на основе правила произведения растворимости.

Так как вещество выпадает в осадок, когда произведение концентраций составляющих его ионов в растворе превышает произведение растворимости, то, очевидно, первым будем выпадать то соединение, произведение растворимости которого будет достигнуто при минимальной концентрации осадителя.

Найдем, какой из карбонатов будет выпадать первым, если в раствор, содержащий нитраты серебра, кальция и бария концентрации 0,1 моль/л, добавлять карбонат натрия.

По произведению растворимости можно рассчитать, при какой концентрации начнется выпадение каждого из карбонатов.

Выпадение Ag_2CO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(0,1)^2} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

выпадение CaCO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

выпадение BaCO_3 начнется при

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Расчет показал, что первым в осадок выпадать будет карбонат серебра, так как для достижения его произведения растворимости требуется минимальная концентрация CO_3^{2-} , последним начнет выпадать CaCO_3 . Карбонат бария будет выпадать в осадок, когда концентрация CO_3^{2-} -ионов достигнет $4,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л, при этой концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ содержание ионов Ag^+ в растворе составит:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-9}}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, полнота осаждения карбоната серебра в этот момент составит 98,3%.

В зависимости от природы реагирующих частиц, а также концентрации и температуры взаимодействующих растворов скорость реакций осаждения изменяется в очень широких пределах. Многие осадки выпадают практически мгновенно, образование других происходит в течение длительного времени: нескольких часов и десятков часов. Недостаточно большая скорость многих

реакций осаждения является существенным недостатком методов анализа, использующих эти реакции, так как увеличиваются затраты времени на анализ.

5.6. СООСАЖДЕНИЕ

Образование осадка в растворе осложняется протеканием различных сопутствующих процессов, называемых соосаждением, т. е. совместным осаждением.

! Под соосаждением обычно понимают выпадение в осадок соединений, произведение растворимости которых еще не достигнуто и поэтому в отсутствие других осадков они не осаждаются.

При соосаждении большое значение имеет взаимодействие ионов в растворе с поверхностью уже образовавшегося осадка и ряд других процессов, не учитываемых правилом ПР. Основными причинами соосаждения бывают адсорбция, окклюзия, изоморфизм и некоторые другие.

5.6.1. Адсорбция

! Адсорбцией называется поглощение вещества поверхностью твердого тела (адсорбента).

Этот процесс обратим, т. е. адсорбированные частицы находятся в равновесии с частицами в растворе. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Типичная изотерма адсорбции приведена на рис. 5.1. Математически эта зависимость может быть выражена уравнением Лэнгмюра:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (5.21)$$

где n — количество адсорбированного вещества при равновесии; n_{∞} — максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано; b — постоянная; c — концентрация вещества в растворе.

По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеются места с минимальной энергией, на которых могут адсорбироваться молекулы или ионы из раствора, образуя мономолекулярный слой. Число таких мест (n_{∞}) определяет максимально возможное количество вещества, которое может быть адсорбировано. В области небольших концентраций, как видно, изотерма линейна. Действительно, при $bc \ll 1$ знаменатель (5.21) становится равным единице и уравнение переходит в

$$n = n_{\infty} bc = \Gamma c, \quad (5.22)$$

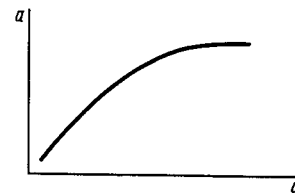


Рис. 5.1. Изотерма адсорбции

где Γ — коэффициент. Это уравнение линейной адсорбции.

Однако известны случаи, когда зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора существенно отличается от изображенной на рис. 5.1. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна, и некоторыми другими причинами.

При адсорбции двух или нескольких веществ количество адсорбированного вещества будет определяться не только его концентрацией в растворе, но и сродством к адсорбенту. Сродство имеет существенное значение при адсорбции и одного вещества. При адсорбции нескольких веществ проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних адсорбированных веществ другими, обладающими большим сродством, хотя имеющими, может быть, и меньшую концентрацию.

Адсорбция ионов на поверхности осадка характеризуется уравнением типа (5.21), но имеет некоторые особенности по сравнению с адсорбцией молекул. Особенности связаны с избирательной адсорбцией ионов ионным кристаллом и с зарядом ионов. В соответствии с правилом Панета—Фаянса—Гана осадок адсорбирует из раствора те ионы, которые образуют наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с одним из ионов осадка. В первую очередь на поверхности осадка адсорбируются ионы, входящие в состав осадка и имеющиеся в растворе в избытке. Например, при осаждении сульфата хлоридом бария в начальный момент и до полного осаждения сульфата бария на осадке будут адсорбироваться SO_4^{2-} -ионы, так как в это время они находятся в избытке, а после полного осаждения BaSO_4 , когда в раствор введен избыток хлорида бария, адсорбироваться будут ионы Ba^{2+} . Эти ионы образуют первичный слой, связанный с осадком довольно прочно. К ионам первичного слоя притягиваются ионы противоположного заряда (противоионы), которые удерживаются менее прочно и образуют так называемый вторичный или диффузный слой. В качестве противоионов вторичного слоя выступают ионы, образующие наименее растворимое или наименее диссоциированное соединение с ионами первичного слоя. При прочих равных условиях адсорбция иона увеличивается с увеличением его заряда. Число адсорбированных ионов возрастает также с увеличением поверхности осадка т. е. мелкокристаллические и аморфные осадки адсорбируют больше ионов, чем крупнокристаллические. С увеличением температуры адсорбция уменьшается.

5.6.2. Окклюзия

! Окклюзией называется вид соосаждения, при котором происходит захват примесей из раствора внутрь кристалла.

Одной из основных причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия. Например, при осаждении сульфата хлоридом бария в начале процесса при еще неполном осаждении SO_4^{2-} -ионов они будут адсорбироваться осадком BaSO_4 в первичный слой, а во вторичный будут притягиваться противоионы, например ионы Na^+ . При медленном добавлении осадителя BaCl_2 адсорбированные на осадке ионы Na^+ вследствие сдвига адсорбционного равновесия будут замещаться на ионы Ba^{2+} и кристаллы BaSO_4 будут расти. Если же раствор BaCl_2 прибавляют быстро, сдвиг адсорбционного равновесия происходит лишь в небольшой степени и адсорбированные ионы Na^+ оказываются частично захваченными внутрь кристалла BaSO_4 . По такой же схеме происходит окклюзия при образовании многих других осадков.

Кроме неравновесной адсорбции причиной окклюзии может также быть механический захват примесей или растворителя внутрь кристалла при образовании осадка.

5.6.3. Изоморфизм

! Изоморфизм — свойство ионов замещать друг друга в кристалле с образованием фаз переменного состава: смешанных кристаллов или твердых растворов.

В состав изоморфных соединений входят близкие по размерам ионы и растворитель при одинаковом типе кристаллической решетки. Изоморфными кристаллами являются, например, BaSO_4 и RaSO_4 .

Изоморфное соосаждение подчиняется правилу Хлопина:

$$D = \frac{x}{y} : \frac{1-x}{1-y}, \quad (5.23)$$

где D — коэффициент кристаллизации, не зависящий от концентрации; x — доля микрокомпонента, перешедшая в осадок; y — доля макрокомпонента, также перешедшая в осадок.

Из уравнения (5.23) получаем

$$\frac{Dy}{1-y} = \frac{x}{1-x}. \quad (5.24)$$

Доля макрокомпонента, переходящая в осадок, обычно постоянна, поэтому левая часть уравнения (5.24) постоянна и, следовательно, отношение концентрации микрокомпонента в твердой фазе (x) к его концентрации в растворе ($1-x$) также постоянно.

Правило Хлопина позволяет предвидеть условия выделения микрокомпонента из раствора.

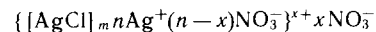
У процессов сосаждения есть свои отрицательные и положительные стороны. В результате сосаждения происходит загрязнение осадка, что отрицательно влияет на точность гравиметрического анализа и, следовательно, этот нежелательный процесс должен быть сведен до минимума. В то же время на процессах сосаждения основано выделение микропримесей из раствора и их концентрирование, что стимулирует поиски наиболее благоприятных условий проведения этого процесса.

5.7. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Образование коллоидных растворов может происходить при осаждении и растворении осадков и в ходе некоторых других химико-аналитических процессов. В коллоидных системах растворенное вещество находится в виде частиц размером $10^{-7} \dots 10^{-15}$ см, что намного превышает размеры обычных ионов и молекул в истинном растворе, но значительно меньше, чем размеры частиц, выпадающих в осадок. В связи с такими размерами частиц вещество в коллоидном состоянии имеет развитую поверхность, способную адсорбировать большое число ионов, и адсорбированные ионы в значительной степени определяют свойства коллоидных растворов и их особенности. С химико-аналитической точки зрения важно отметить, что частицы коллоидного раствора проходят через обычные фильтры, применяемые в аналитической химии, и не выпадают в осадок даже при длительном хранении. В проходящем свете коллоидные растворы прозрачны и лишь при боковом освещении можно заметить, что они мутные. Это явление называют эффектом Тиндала. Обнаружение эффекта Тиндала является обычным экспериментальным доказательством существования коллоидного раствора.

Основной причиной устойчивости коллоидных систем является наличие электрического заряда на поверхности коллоидных частиц, который появляется в результате адсорбции ионов. Адсорбция ионов при образовании коллоидной частицы происходит по тем же закономерностям, которые наблюдаются при адсорбции ионов на осадках, т. е. преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав частицы и находящиеся в растворе в избытке. Например, при образовании коллоидной частицы AgCl в первую очередь будет адсорбироваться ион Ag^+ , если добавлять небольшое количество NaCl к раствору AgNO_3 и адсорбироваться Cl^- , если небольшое количество AgNO_3 добавлять к раствору NaCl . Заряд адсорбированных ионов нейтрализуется противоионами, которые находятся также в адсорбционном слое, а частично во втором так называемом диффузном слое, связанном с частицей менее прочно, чем ионы адсорбционного слоя. Таким образом, коллоидная частица состоит из ядра, образованного малорастворимым соединением, которое окружено

двойным электрическим слоем ионов. Электронейтральная в целом частица называется мицеллой. В химической формуле мицеллы состав ядра обычно заключают в квадратные скобки, а состав ядра вместе с адсорбционным слоем — в фигурные. Например, мицелла хлорида серебра в растворе AgNO_3 состоит из ядра AgCl , на котором адсорбированы главным образом ионы Ag^+ и частично NO_3^- , окруженные диффузным слоем NO_3^- -ионов и гидратной (в водных растворах) оболочкой. Состав такой мицеллы может быть выражен химической формулой



Коллоидные частицы в растворе несут одинаковый по знаку заряд, поэтому при столкновении они взаимно отталкиваются, предотвращая укрупнение и сохраняя устойчивость системы во времени. В целом коллоидный раствор остается, конечно, электронейтральным, так как каждая мицелла является электронейтральной частицей.

Коллоидные растворы подразделяют на гидрофобные (в неводных растворах лиофобные) и гидрофильные (в неводных растворах лиофильные). Гидрофобные частицы имеют малое сродство к воде, вязкость их невелика. К их числу относятся коллоиды иодида серебра, сульфида мышьяка (III) и многие другие. Гидрофильные коллоиды в значительной степени гидратированы, а после высушивания их твердые остатки гигроскопичны. Такими свойствами обладают, например, кремниевая кислота и некоторые другие сильно гидратированные оксиды. Устойчивость гидрофильных коллоидов выше, чем гидрофобных. Важным свойством гидрофильных коллоидов является их защитное действие на гидрофобные частицы. Введение лиофильных веществ, таких, например, как желатина, повышает устойчивость гидрофобных коллоидов, имеющих такой же заряд.

При введении в коллоидный раствор электролитов происходит сжатие диффузного слоя и даже его разрушение, в результате чего силы отталкивания между частицами уменьшаются, частицы слипаются и выпадают в осадок — происходит коагуляция коллоидного раствора. Чем выше заряд противоиона во введенном электролите, тем при меньшей концентрации наблюдается эффект коагуляции (правило Шульца — Гарди). Гидрофильные коллоиды коагулируют только при значительных концентрациях электролита. Коагуляции коллоидов способствует также повышение температуры раствора. Таким образом, для разрушения коллоидного раствора и его коагуляции необходимо нагревание и введение электролита.

Промывание водой вызывает удаление коагулирующего электролита, что может восстановить условия устойчивого существования коллоида и перевести осадок в состояние коллоидного раствора. Этот процесс называют пептизацией осадка. Чтобы не допустить пептизации осадка, для промывания обычно

применяют не просто воду, а промывную жидкость, содержащую электролит. Очень часто в качестве промывной жидкости используют соли аммония, поскольку они удаляются при прокаливании и не вызывают, таким образом, загрязнения осадка.

?

Вопросы

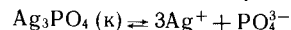
1. Понизится или повысится растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) $0,1 \text{ M KBr}$; б) $0,1 \text{ M KNO}_3$?
2. Одинакова ли растворимость MgF_2 и BaCO_3 , если известно, что их произведения растворимости близки между собой?
3. Растворимость каких соединений — BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl , ZnS , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ — не зависит от кислотности раствора? Почему?
4. В каком растворителе растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ максимальна и в каком минимальна: а) в воде; б) в растворе аммиака; в) в растворе аммонийной соли; г) в растворе минеральной кислоты?
5. В каком растворе будет более полное осаждение бария дихроматом: а) в $2 \text{ M CH}_3\text{COOH}$; б) в 2 M HCl ; в) в $0,2 \text{ M CH}_3\text{COONa}$?
6. В каком растворе растворимость гидроксида магния больше: с $\text{pH} 7,0$ или $\text{pH} 10,0$?
7. При каком pH ($2,0$; $7,0$; $8,0$; $9,0$) растворимость CoS наибольшая? При каком наименьшая?
8. Почему CaCO_3 легко растворяется, а CaC_2O_4 не растворяется в разбавленной уксусной кислоте, хотя оба соединения имеют близкие PR ?



Задачи

1. Вычислить PR фосфата серебра без учета кислотно-основного взаимодействия, если растворимость этой соли в воде при комнатной температуре равна $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$. Вычислить pH насыщенного раствора Ag_3PO_4 . Чему равно $\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ с учетом кислотно-основного взаимодействия?

В насыщенном растворе Ag_3PO_4 существует равновесие



Если растворимость соли $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$, то в соответствии с записанным равновесием и без учета кислотно-основного взаимодействия

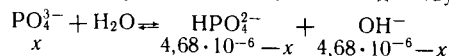
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

По этим данным вычисляем $\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$:

$$\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} = 1,3 \cdot 10^{-20}.$$

Образующийся при растворении ион PO_4^{3-} взаимодействует с водой:



Запишем выражение константы основной диссоциации иона PO_4^{3-} ($K_{\text{PO}_4^{3-}}^b$):

$$K_{\text{PO}_4^{3-}}^b = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} =$$

$$= \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13}} = 2,0 \cdot 10^{-2}.$$

Основная диссоциация иона PO_4^{3-} по первой ступени при концентрации $4,68 \times 10^{-6} \text{ моль/л}$ протекает практически полностью, поэтому за наименьшую равновесную концентрацию x берем равновесную концентрацию ионов PO_4^{3-} , т. е.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = x \text{ и } [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] = 4,68 \cdot 10^{-6} - x \text{ моль/л}.$$

Подставим равновесные концентрации в выражение $K_{\text{PO}_4^{3-}}^b$:

$$K_{\text{PO}_4^{3-}}^b = 2,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(4,68 \cdot 10^{-6} - x)^2}{x}.$$

Допустим, $4,68 \cdot 10^{-6} - x \approx 4,68 \cdot 10^{-6}$. Тогда

$$2,0 \cdot 10^{-2} \cdot x = (4,68 \cdot 10^{-6})^2; \quad x = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Следовательно,

$$[\text{OH}^-] = 4,68 \cdot 10^{-6} - x = 4,68 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-9} = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 14,00 + \lg 4,68 \cdot 10^{-6} = 8,67.$$

Взаимодействием катиона Ag^+ с водой можно пренебречь, так как константа равновесия очень мала ($K_{\text{Ag}^+}^b = 2 \cdot 10^{-12}$). При $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} = 1,40 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ и $[\text{OH}^-] = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ концентрация AgOH в растворе составляет:

$$[\text{AgOH}] = \beta_{\text{AgOH}} [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^2 \cdot 1,40 \cdot 10^{-5} \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} = 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л},$$

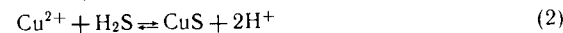
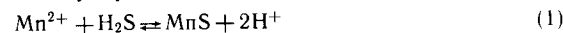
т. е. всего $0,1\%$ от начальной концентрации ионов Ag^+ . Следовательно, поправка к pH , учитывающая взаимодействие катиона с водой в насыщенном растворе Ag_3PO_4 , несущественна, $\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$, вычисленное с учетом гидролиза, составит

$$\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6})^3 (1,1 \cdot 10^{-9}) = 3,04 \cdot 10^{-24}.$$

Это значение $\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ значительно отличается от величины, найденной без учета кислотно-основного взаимодействия.

2. Рассчитать, при каком минимальном pH возможно количественное разделение ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} в виде сульфидов при насыщении раствора сероводородом ($c_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,1 \text{ моль/л}$), если концентрации их соответственно равны: $c_{\text{Mn}^{2+}}^0 = 0,03$ и $c_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,05 \text{ моль/л}$.

При насыщении сероводородом раствора, содержащего ионы Mn^{2+} и Cu^{2+} , возможны реакции образования сульфидов:



Вычислим константы равновесия реакций (1) и (2):

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}_2\text{S}]} \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} =$$

$$= \frac{K_{1,2}}{\text{PR}_{\text{MnS}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-20}}{2,5 \cdot 10^{-10}} = 1,00 \cdot 10^{-10};$$

то же для реакции (2):

$$K_2 = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} = \frac{K_{1,2}}{PP_{CuS}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-20}}{6,3 \cdot 10^{-36}} = 4,0 \cdot 10^{15}.$$

Численные значения K_1 и K_2 показывают, что более вероятно осаждение сульфида меди.

Вычислим, при каком минимальном pH не будет осаждения сульфида марганца. Обозначим равновесную концентрацию ионов H^+ через x . Тогда $[H^+] = x$ моль/л; $[Mn^{2+}] = 0,03$ моль/л и $[H_2S] = 0,1$ моль/л.

Подставим равновесные концентрации в выражение K_1 :

$$K_1 = 1,00 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,03 \cdot 0,1},$$

отсюда

$$x = [H^+] = \sqrt{0,03 \cdot 0,1 \cdot 1,00 \cdot 10^{-10}} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

и

$$pH = -\lg 5,5 \cdot 10^{-7} = -(7,0,74) = 6,26.$$

Вычислим равновесную концентрацию ионов меди при этом pH, используя K_2 :

$$K_2 = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} = \frac{(5,5 \cdot 10^{-7})^2}{[Cu^{2+}] \cdot 0,1} = 4,0 \cdot 10^{15},$$

отсюда

$$[Cu^{2+}] = \frac{(5,5 \cdot 10^{-7})^2}{0,1 \cdot 4,00 \cdot 10^{15}} = 7,56 \cdot 10^{-28} \text{ моль/л}.$$

Концентрация меди в растворе значительно меньше 10^{-6} моль/л, характеризующей количественное осаждение данного иона.

Таким образом, при pH 6,26 и ниже сульфид марганца не образуется, а ионы меди количественно осаждаются в виде CuS .

3. Вычислить PP: а) хромата серебра, если в 500,0 мл воды растворяется 0,011 г. Ag_2CrO_4 ; б) бромата серебра, если в 200,0 мл воды растворяется 0,35 г $AgBrO_3$; в) пиррофосфата бария, если в 100,0 мл воды растворяется $8,78 \cdot 10^{-3}$ г $Ba_2P_2O_7$; г) $PbClF$ если в 250,0 мл воды растворяется $3,52 \cdot 10^{-4}$ моль этой соли; д) селенита цинка, если в 200,0 мл воды растворяется $5,30 \cdot 10^{-3}$ г $ZnSeO_4$; е) фторида кальция, если растворимость CaF_2 $2,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ж) тиоцианата меди (I), если в 500,0 мл воды растворяется $4,21 \cdot 10^{-6}$ г $CuSCN$. Ответ: а) $1,2 \cdot 10^{-12}$; б) $5,5 \cdot 10^{-5}$; в) $3,0 \cdot 10^{-11}$; г) $2,8 \cdot 10^{-9}$; д) $1,9 \cdot 10^{-8}$; е) $4,0 \cdot 10^{-11}$; ж) $4,8 \cdot 10^{-15}$.

4. Вычислить растворимость (г/100 мл), если известно PP: а) Hg_2Cl_2 ; б) $AgVO_3$; в) $AgSCN$; г) $BaSeO_4$; д) $Ba_3(AsO_4)_2$; е) $Ag_3Fe(CN)_6$; ж) $CoHg(SCN)_4$; з) $CsBF_4$; и) $K_3Co(NO_2)_6$; к) $Cd_2Fe(CN)_6$; л) $UO_2NH_4PO_4$; м) K_2SiF_6 . Ответ: а) $3,0 \cdot 10^{-5}$; б) $1,5 \cdot 10^{-2}$; в) $1,7 \cdot 10^{-5}$; г) $6,3 \cdot 10^{-3}$; д) $2,6 \cdot 10^{-9}$; е) $7,4 \cdot 10^{-5}$; ж) $6,0 \cdot 10^{-2}$; з) $9,8 \cdot 10^{-2}$; и) $9,0 \cdot 10^{-2}$; к) $4,4 \cdot 10^{-5}$; л) $6,3 \cdot 10^{-6}$; м) 0,132.

5. Вычислить растворимость (моль/л): а) $AgCl$ в воде; б) $AgCl$ в 0,01 М KCl ; в) CaC_2O_4 в воде; г) CaC_2O_4 в 0,01 М $(NH_4)_2C_2O_4$; д) $SrSO_4$ в воде; е) $SrSO_4$ в 0,1 М K_2SO_4 ; ж) Hg_2Cl_2 в воде; з) Hg_2Cl_2 в 0,1 М KCl ; и) $AgIO_3$ в воде. Ответ: а) $1,33 \cdot 10^{-5}$;

б) $1,78 \cdot 10^{-8}$; в) $4,80 \cdot 10^{-5}$; г) $2,3 \cdot 10^{-7}$; д) $5,66 \cdot 10^{-4}$; е) $3,2 \cdot 10^{-6}$; ж) $6,88 \cdot 10^{-7}$; з) $1,3 \cdot 10^{-16}$; и) $1,73 \cdot 10^{-4}$.

6. К 150,0 мл насыщенного раствора $AgCl$ прибавлено 10,0 мл 3%-ного раствора $NaCl$. Какова концентрация (моль/л) ионов серебра будет в растворе? Ответ: $5,56 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

7. К 20,0 мл 0,08 М Na_3AsO_4 прилили 30,0 мл 0,12 М $AgNO_3$. Какая масса мышьяка останется в растворе? Ответ: $1,73 \cdot 10^{-2}$ мг.

8. Какой объем 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$ следует добавить в 1 л насыщенного водного раствора CaC_2O_4 для понижения его растворимости до 0,1 мг/л? Ответ: 30,4 мл.

9. Какова концентрация ионов магния в растворе $Mg(OH)_2$, если pH 11,5? Ответ: $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

10. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка $Mg(OH)_2$ из раствора, имеющего pH 8,7. Ответ: 0,24 моль/л.

11. Раствор содержит 0,02 моль/л Br^- и 0,003 моль/л I^- . Показать расчетом, можно ли разделить эти ионы при помощи осаждения солью свинца? Ответ: Нельзя.

12. При каком минимальном pH начнет выпадать осадок: а) FeS из 0,1 М $FeSO_4$; б) CoS из 0,05 М $CoCl_2$; в) MnS из 0,1 М $MnCl_2$ при насыщении раствора сероводородом ($c_{H_2S} = 0,1$ моль/л). Ответ: а) 2,15; б) 0,75; в) 6,0.

13. Образуется ли осадок: а) $Al(OH)_3$, если в 0,02 М $AlCl_3$ создать pH 3,2; б) $Fe(OH)_3$, если в 0,05 М $FeCl_3$ создать pH 2,5? Ответ: а) ПИ $7,80 \cdot 10^{-35}$, не образуется; б) ПИ $5,85 \cdot 10^{-40}$, не образуется.

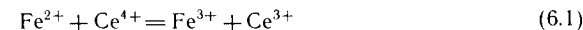
Глава 6

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ

6.1. УРАВНЕНИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Характерной особенностью реакций окисления — восстановления является переход электронов между реагирующими частицами. Частицу, принимающую электрон, называют окислителем, а отдающую электрон — восстановителем. Например, в реакции



электроны от Fe^{2+} переходят к Ce^{4+} , в результате чего степень окисления (и положительный заряд) иона церия уменьшается, а иона железа увеличивается. Ион Ce^{4+} в данном случае является окислителем, а ион Fe^{2+} — восстановителем. Таким образом, процесс окисления одного вещества оказывается неразрывно связанным с восстановлением другого, поэтому реакции этого типа называются окислительно-восстановительными.

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно

представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращение окислителя, а другая — восстановителя. Например, в реакции (6.1) уравнение полуреакции с окислителем имеет вид

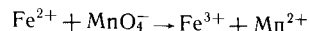


а с восстановителем



Суммирование (6.2) и (6.3) дает уравнение химической реакции (6.1). Вполне понятно, что при суммировании необходимо предусмотреть, чтобы в соответствии с законом электронейтральности раствора число электронов, отдаваемых восстановителем, было точно равно числу электронов, принимаемых окислителем. На этом основан, в частности, электронно-ионный метод подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, наиболее наглядный и универсальный. Если в результате реакции происходит перестройка сложной многоатомной частицы, содержащей, например, атомы кислорода (MnO_4^- , H_2O_2 и т. д.), для уравнивания числа атомов в уравнение полуреакции в качестве участника процесса могут быть включены ионы водорода, гидроксид-ионы или молекулы воды. Если реакция происходит в кислой среде, в уравнение полуреакции можно включать ионы H^+ , если в щелочной — OH^- -ионы.

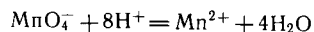
Найдем стехиометрические коэффициенты уравнения реакции окисления Fe^{2+} в кислой среде перманганатом:



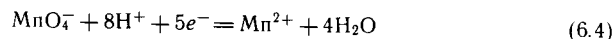
Окислитель MnO_4^- в результате реакции превращается в ион Mn^{2+} :



Чтобы уравнять число атомов в обеих частях уравнения, в левую часть полуреакции вводим 8H^+ , тогда в правой части следует записать $4\text{H}_2\text{O}$:



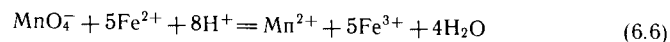
Для уравнивания числа зарядов в левую часть следует ввести 5 электронов:



Как видно, для определения числа принятых электронов не потребовалось никаких сведений о степени окисления, валентности и т. п. характеристиках реагирующих частиц. Полуреакция с Fe^{2+} в данном случае не отличается от (6.3). Чтобы уравнять число отдаваемых и принимаемых электронов, коэффициенты полуреакции (6.3) необходимо умножить на 5:

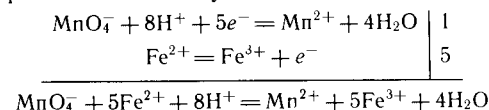


При суммировании (6.4) и (6.5) получаем



Обычно уравнения полуреакции записывают непосредственно одно под другим и справа от уравнений за вертикальной чертой указывают поправочный множитель, на который следует умножить стехиометрические коэффициенты полуреакции, чтобы урав-

нять число отдаваемых и принимаемых электронов. В рассмотренном примере эта запись будет иметь вид



6.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Разделение окислительно-восстановительной реакции на полуреакции является не только формальным приемом, облегчающим толкование процесса передачи электронов или подбора стехиометрических коэффициентов, но имеет вполне определенный физический смысл. Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить их солевым мостиком (полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl , или стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl). Если теперь в каждый сосуд опустить инертные электроды (платиновые проволоки или пластинки) и замкнуть их на гальванометр или подключить к потенциометру, то прибор покажет наличие тока (рис. 6.1). Во внешней цепи через платиновые проволоки и гальванометр будут переходить электроны от Fe^{2+} к Ce^{4+} и начнется реакция (6.1). Через некоторое время в сосуде с Fe^{2+} можно обнаружить ионы Fe^{3+} как результат реакции (6.1).

Устройство, схематически изображенное на рис. 6.1, называют гальваническим элементом, а каждый из сосудов, содержащий раствор и платиновую пластину, — электродом или полужаментом, хотя собственно «электродом» часто называют платиновую или другую пластину, служащую проводником электронов. При проведении реакции в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую. Электродвижущая сила ЭДС гальванического элемента может быть измерена с помощью потенциометра. Она непосредственно характеризует способность электронов данного восстановителя переходить к данному окислителю. ЭДС является разностью потенциалов двух электродов:

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2, \quad (6.7)$$

где E_1 — потенциал окислителя; E_2 — восстановителя.

Каждый электрод или полужамент представляет собой систему из окисленной и восстановленной форм данного вещества (редокс-систему). Эту систему называют также окис-

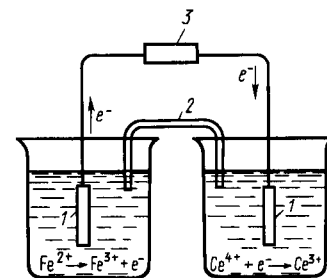
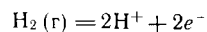


Рис. 6.1. Схема гальванического элемента:

1 — платиновые электроды;
2 — электролитический мостик;
3 — потенциометр

лительно-восстановительной или редокс-парой. Примерами таких редокс-пар являются $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и т. д. Термин «редокс» произошел в результате сочетания латинских слов *reductio* (восстановление) и *oxydatio* (окисление). Потенциал отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар (потенциалы электродов или электродные потенциалы) можно легко получить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандарт. В качестве такого электрода выбран стандартный водородный электрод. Это электрод из платинированной платины, омываемый газообразным водородом при давлении в $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Платинированная платина поглощает газообразный водород и электрод действует так, как будто он состоит из газообразного водорода, находящегося в равновесии с ионами H^+ в растворе:



Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах. Следовательно, если в уравнении (6.7) принять $E_2 = 0$, то получим

$$\text{ЭДС} = E_1$$

Таким образом,

! потенциал данного электрода — это ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электродов.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от концентрации и температуры передается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (6.8)$$

где E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,312$ Дж/(моль·К); T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея, равная $96\,500$ Кл; n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе; a_{ox} , a_{red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества*.

Если все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии (при активности, равной единице), т. е. растворенные

* Строго говоря, a_{ox} и a_{red} должны быть возведены в степень, равную стехиометрическому коэффициенту этих веществ в уравнении полуреакции. Однако это не сделано, так как у большинства химико-аналитических полуреакций стехиометрические коэффициенты равны единице и только в некоторых отдельных случаях, таких, как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, эти коэффициенты отличаются от единицы.

вещества находятся в гипотетическом одномолярном растворе, в котором их коэффициенты активности равны единице, а чистые вещества в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении, то

$$\ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = \ln \frac{[\text{ox}] \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \gamma_{\text{red}}} = \ln 1 = 0. \quad (6.9)$$

Из соотношения (6.8) следует, что при этих условиях $E = E^0$. В уравнении (6.8) учтена связь активности и концентрации:

$$a = \gamma c, \quad (6.10)$$

где γ — коэффициент активности.

Таким образом,

! стандартным окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии, а растворенные вещества — в стандартном растворе.

Если в уравнение полуреакции входят H^+ , OH^- -ионы или какие-либо другие, то их активности также следует включить в уравнение Нернста. Например, потенциал редокс-пары окислителя в реакции (6.4) вычисляется по уравнению

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+}^8}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (6.11)$$

Здесь также использовано соотношение (6.10). Равенство $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$ реализуется, когда $[\text{MnO}_4^-] = 1$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1$ и $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и коэффициенты активности всех частиц равны единице.

При подстановке численных значений констант в уравнение (6.8) и переходе к десятичным логарифмам и температуре 25°C получаем

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}] \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \gamma_{\text{red}}} \quad (6.12)$$

или

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}}. \quad (6.13)$$

Уравнение (6.13) можно переписать:

$$E = E^{0(1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]},$$

где

$$E^{0(1)} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}}. \quad (6.14)$$

Величину $E^{0(1)}$ называют **формальным потенциалом**. Как видно, $E = E^{0(1)}$, если $[\text{ox}] = 1,0$ и $[\text{red}] = 1,0$.

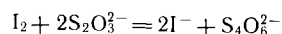
! Формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации всех участников (а не активности) равны 1,0 моль/л.

Уравнение (6.14) показывает, что формальный потенциал зависит от коэффициента активности, т. е. от ионной силы раство-

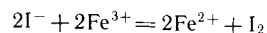
ра. Если эффектом ионной силы пренебречь, то $E^{0'} = E^0$, т. е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Для многих химико-аналитических расчетов точность такого приближения оказывается достаточной.

Стандартный потенциал редокс-системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным является окислитель. Например, стандартный потенциал редокс-пар, образованных системой галоген/галогенид ($X_2/2X^-$), уменьшается от 2,87 В у $F_2/2F^-$ до 1,36 В у $Cl_2/2Cl^-$; 1,07 В у $Br_2/2Br^-$ и 0,54 В у $I_2/2I^-$. Наиболее сильным окислителем в этом ряду, как известно, является фтор и $E_{F_2/2F^-}^0 = 2,87$ В является объективной характеристикой этой силы. Стандартный потенциал иода $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,54$ В показывает, что это наименее сильный окислитель среди галогенов.

Восстановленная форма сильного окислителя обладает очень слабо выраженными восстановительными свойствами и, например, у фторид-иона F^- их практически нет. В свою очередь у окисленной формы сильного восстановителя практически отсутствуют окислительные свойства. Например, металлические алюминий и цинк являются довольно сильными восстановителями ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,70$ В; $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В), но ни ион Al^{3+} , ни ион Zn^{2+} восстановительными свойствами в растворе не обладают. Редокс-пары, не являющиеся сильными окислителями или восстановителями, могут проявлять в зависимости от партнера реакции или окислительные, или восстановительные свойства. Например, I_2 окисляет сильные восстановители



но I^- легко окисляется до I_2 :

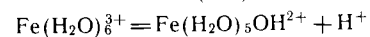


Пары с более высоким стандартным потенциалом могут окислять системы, обладающие меньшим стандартным потенциалом. Эта зависимость может быть использована для предсказания направления реакции. Однако оценки по этому правилу не всегда реализуются на практике, так как стандартные потенциалы характеризуют направление реакций в системах, где активность каждого участника составляет 1 моль/л. При изменении концентрации реагентов, рН раствора и других факторов направление реакции может меняться. Существенное влияние на редокс-потенциал системы оказывают также процессы образования координационных соединений, осадков и т. д.

6.3. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛ

Влияние концентрации веществ, участвующих в электродной реакции, на редокс-потенциал передается уравнением Нернста (6.12). Изменение концентрации H^+ - или OH^- -ионов вызывает изменение потенциала так же, как изменение концентрации других ионов, входящих в уравнение полуреакции. Например, потенциал системы MnO_4^-/Mn^{2+} , как показывает уравнение (6.11), зависит от концентрации ионов H^+ .

Иногда кислотность раствора оказывает влияние на потенциал, хотя концентрации H^+ - или OH^- -ионов не входят в уравнение Нернста. Это связано с тем, что кислотность раствора влияет на формы существования ионов, подавляя или усиливая гидролитические процессы или другие химические равновесия в растворе. Например, потенциал системы Fe^{3+}/Fe при увеличении кислотности увеличивается, так как введение кислоты подавляет диссоциацию аква-иона железа (III):



увеличивая равновесную концентрацию ионов Fe^{3+} , которая входит в уравнение Нернста:

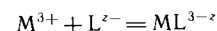
$$E_{Fe^{3+}/Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe}^0 + \frac{RT}{3F} \ln [Fe^{3+}] \gamma_{Fe^{3+}}.$$

Таких примеров довольно много, поэтому расчету редокс-потенциала по уравнению Нернста должен предшествовать расчет равновесных концентраций ионов с учетом кислотно-основных и других равновесий в растворе. Из других равновесий наибольшее практическое значение имеет образование координационных и малорастворимых соединений.

Рассмотрим эффект комплексообразования. Потенциал редокс-пары, например M^{3+}/M^{2+} , в отсутствие комплексообразования при 25°C будет равен

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{M^{3+}}}{a_{M^{2+}}}. \quad (6.15)$$

При комплексообразовании с лигандом L активность иона M^{3+} уменьшается



и становится равной:

$$a_{M^{3+}} = \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{L^{z-}} \beta_{ML}},$$

где β_{ML} — константа устойчивости ML^{3-z}

Комплексообразованием M^{2+} с L^{z-} пренебрегаем. Подставим $a_{M^{3+}}$ в уравнение Нернста (6.15):

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-}}}{a_{M^{3+}} a_{L^{2-}} \beta_{ML}} = E_{ML^{3-}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-}}}{a_{M^{2+}} a_{L^{2-}}},$$

где

$$E_{ML^{3-}/M^{2+}}^0 = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 - 0,059 \lg \beta_{ML}. \quad (6.16)$$

Уравнение (6.16) показывает, что чем выше устойчивость комплекса, тем больше изменится стандартный потенциал. Для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} в присутствии этилендиамина тетрауксусной кислоты подстановка численных значений в (6.16) дает

$$E_{FeY^{-}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 - 0,059 \cdot 25,1 = -0,71 \text{ В.}$$

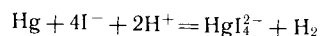
Образование этилендиамина тетраацетатного комплекса вызывает резкое снижение стандартного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} . Можно сказать, что в результате комплексообразования в растворе вместо Fe^{3+}/Fe^{2+} появилась новая редокс-пара FeY^{-}/Fe^{2+} , стандартный потенциал которой связан с соответствующей величиной пары Fe^{3+}/Fe^{2+} уравнением (6.16).

Другим примером является изменение стандартного потенциала пары Hg^{2+}/Hg в присутствии иодида. Стандартный потенциал пары Hg^{2+}/Hg составляет 0,85 В, поэтому растворения металлической ртути в минеральной кислоте с выделением водорода не происходит. В избытке иодид-ионов ртуть образует устойчивый ион HgI_4^{2-} ($\lg \beta_{HgI_4^{2-}} = 30,0$).

Подставляем численные значения в уравнение (6.16):

$$E_{HgI_4^{2-}/Hg}^0 = 0,85 - 0,029 \cdot 30,0 = -0,02 \text{ В.}$$

Стандартный потенциал пары HgI_4^{2-}/Hg стал меньше нуля, поэтому в присутствии иодида металлическая ртуть растворяется в минеральных кислотах с выделением газообразного водорода:



Существенное влияние на потенциал и направление реакции в редокс-системах оказывает образование малорастворимого соединения. Типичным примером является взаимодействие ионов Cu^{2+} и I^{-} . Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^{+} составляет 0,159 В, а пары $I_2/2I^{-}$ равен 0,536 В. Сравнение этих цифр показывает, что ионы Cu^{2+} не могут окислить I^{-} в растворе. Однако Cu^{+} и I^{-} образуют малорастворимое соединение CuI , что резко снижает концентрацию ионов Cu^{+} (произведение растворимости CuI равно $1,1 \cdot 10^{-12}$). Активность ионов Cu^{+} становится равной:

$$a_{Cu^{+}} = \frac{PP_{CuI}}{a_{I^{-}}}.$$

Подставляем эту величину в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu^{+}} &= E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{+}}} = E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^0 + \\ &+ 0,059 \lg \frac{[Cu^{2+}][I^{-}]}{PP_{CuI}} = E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^0 - 0,059 \lg PP_{CuI} + \\ &+ 0,059 \lg a_{Cu^{2+}} a_{I^{-}} = E_{Cu^{2+}/CuI}^0 + 0,059 \lg a_{Cu^{2+}} a_{I^{-}}, \end{aligned}$$

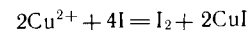
где

$$E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^0 - 0,059 \lg PP_{CuI}.$$

Численное значение $E_{Cu^{2+}/CuI}^0$ составляет:

$$E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ В.}$$

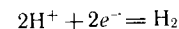
Это число намного превышает стандартный потенциал пары I_2/I^{-} , поэтому ионы Cu^{2+} легко окисляют иодид:



Новая редокс-пара Cu^{2+}/CuI обладает существенно иным потенциалом по сравнению с потенциалом пары Cu^{2+}/Cu^{+} .

6.4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Характеристика окислительно-восстановительных свойств воды очень важна для понимания многих окислительно-восстановительных реакций в водном растворе, суждения об устойчивости различных окислителей и восстановителей в водном растворе и т. д. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль, поэтому уравнение Нернста для водородного электрода



имеет вид

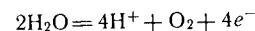
$$E_{2H^{+}/H_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{+}}}{p_{H_2}}.$$

$E_{2H^{+}/H_2}^0 = 0$ при условии $a_{H^{+}} = 1$. В чистой воде $a_{H^{+}} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ и потенциал водородного электрода в воде при $25^{\circ}C$ и $p_{H_2} = 1$ равен:

$$E_{2H^{+}/H_2} = 0,059 \lg 1,00 \cdot 10^{-7} = -0,413 \text{ В.}$$

Следовательно, восстановители, имеющие $E^0 < -0,413 \text{ В}$, могут разлагать воду с выделением водорода.

Вода обладает также восстановительными свойствами:



Стандартный потенциал этой пары при $25^{\circ}C$ равен 1,23 В, т. е.

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,059 \lg a_{H^{+}} \tilde{p}_{O_2}.$$

В чистой воде $[H^{+}] = 1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. При этой активности ионов водорода

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,059(-7,0) = 0,82 \text{ В.}$$

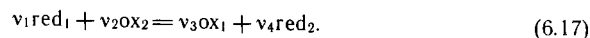
Окислители, у которых $E^0 > 0,82 \text{ В}$, могут окислять воду с выделением кислорода.

Таким образом, в водном растворе устойчивы редокс-системы, потенциалы которых находятся в интервале от $-0,41$ до $0,82 \text{ В}$. При этом активность ионов водорода или гидроксида в уравне-

нии Нернста должны быть равны $1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых выходят за указанные пределы, могут разлагать воду с выделением водорода или кислорода, хотя и такие системы нередко в течение длительного времени остаются устойчивыми в связи с малой скоростью реакции взаимодействия и некоторыми другими причинами.

6.5. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Установить направление реакции можно по окислительно-восстановительным потенциалам пары. Однако для расчета равновесий удобнее пользоваться значениями констант равновесия. Уравнение окислительно-восстановительной реакции можно представить схемой



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_3} a_{\text{red}_2}^{v_4}}{a_{\text{red}_1}^{v_1} a_{\text{ox}_2}^{v_2}}. \quad (6.18)$$

Окислительно-восстановительные потенциалы пар, участвующих в реакции (6.17), определяются уравнением Нернста:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_2}^{v_4}}; \quad (6.19)$$

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_3}}{a_{\text{red}_1}^{v_1}}. \quad (6.20)$$

В этих уравнениях n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления — восстановления, поскольку v — стехиометрические коэффициенты в уравнении этой реакции, учитывающие и электронейтральность раствора.

В состоянии равновесия потенциалы обеих пар равны между собой:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}. \quad (6.21)$$

Подставляем в соотношение (6.21) уравнения (6.19) и (6.20):

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{red}_2}^{v_4}} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{v_3}}{a_{\text{red}_1}^{v_1}}. \quad (6.22)$$

После несложного преобразования (6.22) получаем

$$n(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0) = \frac{RT}{F} 2,303 \lg \frac{a_{\text{ox}_2}^{v_2} a_{\text{red}_2}^{v_4}}{a_{\text{ox}_1}^{v_3} a_{\text{red}_1}^{v_1}}.$$

Сравнение с (6.18) показывает, что под знаком логарифма находится выражение константы равновесия, поэтому можно записать

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0)nF}{2,303RT}. \quad (6.23)$$

Или для 25°C :

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 - E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0)n}{0,059}. \quad (6.24)$$

Уравнения (6.23) и (6.24) можно записать в виде

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0)nF}{2,303RT}; \quad (6.25)$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0)n}{0,059}, \quad (6.26)$$

где E_{ox}^0 и E_{red}^0 — стандартный потенциал пары, выступающей в данной реакции в качестве окислителя (E_{ox}^0) и в качестве восстановителя (E_{red}^0).

Уравнение (6.26) показывает, что чем больше разность потенциалов исходных окислителя и восстановителя, тем больше константа равновесия и, следовательно, тем полнее будет протекать реакция слева направо при прочих равных условиях. Однако большое численное значение константы равновесия еще не гарантирует высокой скорости реакции. Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия, но не позволяет предвидеть, как скоро оно наступит.

6.6. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

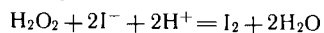
Стехиометрические уравнения реакций окисления — восстановления не отражают истинного механизма их протекания. Так, например, уравнение (6.6) показывает, что протекание реакции обусловлено столкновением шести реагирующих частиц, не считая ионов водорода ($\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+}$). Однако согласно кинетической теории активных соударений вероятность одновременного столкновения даже четырех частиц крайне мала, а пяти и более — близка к нулю. Обычно происходит столкновение двух или, реже, трех частиц, в результате чего образуется так называемый активированный комплекс и затем — продукты реакции. В ходе реакции происходит образование различных промежуточных соединений, радикалов и т. д., обладающих нередко довольно большой продолжительностью жизни. Химическая активность многих промежуточных соединений бывает выше, чем исходных веществ, что нередко является причиной различных побочных реакций. Стехиометрическая реакция типа (6.6) является суммой отдельных стадий, и скорость суммарной реакции будет определяться самой медленной стадией.

Сложный механизм протекания окислительно-восстановительных реакций, наличие длительно существующих промежуточных продуктов и другие особенности этих реакций открывают широкие возможности воздействия на их скорость изменением условий проведения: концентрации реагентов, температуры раствора, введения катализаторов и ингибиторов.

Увеличение концентрации раствора ускоряет реакцию, и это используют, например, при растворении пробы и в других аналогичных случаях.

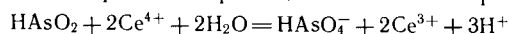
Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции. Причем установлено, что рост температуры на 10° ускоряет реакцию в 2—4 раза. Например, реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой или оксалатом при обычной температуре идет очень медленно и для ускорения реакции раствор оксалата перед титрованием нагревают. Иногда нагревание раствора нежелательно, поскольку это вызывает окисление кислородом воздуха [например, соединений Fe (II)] или увеличивает потери в результате улетучивания компонентов (например, иода или брома) из раствора.

Очень большое влияние на скорость окислительно-восстановительных реакций оказывает введение катализаторов — веществ, способных в десятки и сотни раз увеличивать скорость реакций. Примеров каталитического ускорения химико-аналитических реакций известно очень много. Например, пероксид водорода окисляет иодид в растворе с очень небольшой скоростью:



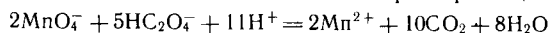
Введение незначительных добавок соединений молибдена и некоторых других элементов увеличивает скорость реакции в сотни раз.

Очень медленно протекает реакция окисления арсенита церием:



но в присутствии самых малых добавок осмиевой кислоты она резко ускоряется.

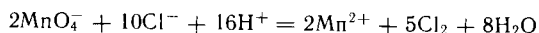
Катализатором может быть продукт реакции. Исследования показали, что Mn^{2+} является катализатором реакции



Это так называемая автокаталитическая реакция — катализатор появляется в ходе реакции как ее продукт — реакция сама себе поставляет катализатор.

Использование каталитического эффекта составляет важную часть кинетических методов анализа.

Существенные осложнения в анализе может вызвать образование в ходе реакции промежуточных соединений, обладающих повышенной химической активностью и могущих вступать в побочные реакции. Типичным примером является перманганатометрическое определение железа по реакции (6.6). При проведении этой реакции в солянокислом растворе наблюдается повышенный расход перманганата по сравнению с реакцией в сернокислом растворе. Оказалось, что часть перманганата расходуется на окисление хлорида:



причем в отсутствие железа (II) окисления хлора не происходит, хотя разность стандартных потенциалов делает эту реакцию воз-

можной. Реакции такого типа Н. А. Шилов назвал сопряженными или индуцированными. При взаимодействии перманганата и железа (II) образуются неустойчивые соединения марганца промежуточных степеней окисления: Mn(VI) , Mn(V) , Mn(IV) , Mn(III) , которые окисляют ионы Fe^{2+} и, обладая высокой химической активностью, также реагируют с хлоридом, превращая его в свободный хлор. Образовавшийся Cl_2 частично улетучивается из раствора, что объясняет повышенный расход перманганата на реакцию в солянокислом растворе.

Ионы Mn^{2+} окисляются неустойчивыми соединениями марганца легче, чем хлорид-ионы Cl^- , и образовавшаяся окисленная форма марганца реагирует с ионом Fe^{2+} , окисляя его эквивалентное количество. Поэтому для предотвращения индуцированного окисления хлорид-ионов Cl^- в присутствии железа (II) в раствор рекомендуется вводить MnSO_4 .

6.7. РЕДОКС-ИНДИКАТОРЫ

! Окислительно-восстановительными, или редокс-индикаторами, называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы.

Под действием окислителя или восстановителя в структуре редокс-индикатора происходят изменения, вызывающие изменение окраски. Таким образом в растворе редокс-индикатора существует равновесие между окисленной и восстановленной формами, имеющими разную окраску, которое сдвигается при изменении потенциала системы:



где Ind_{ox} — окисленная, а Ind_{red} — восстановленная формы индикатора; n — число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

Потенциал индикаторной системы (6.27) может быть рассчитан по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}. \quad (6.28)$$

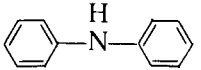
Принимая, что изменение цвета раствора замечается на глаз, если концентрация одной из окрашенных форм в 10 раз и более превышает концентрацию другой формы, получаем интервал перехода

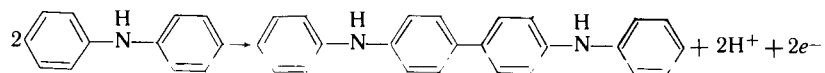
$$10 \geq \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \geq 0,1 \text{ или } 1 \geq \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \geq -1. \quad (6.29)$$

Подставляя соотношение (6.29) в уравнение (6.28), находим интервал перехода индикатора в вольты:

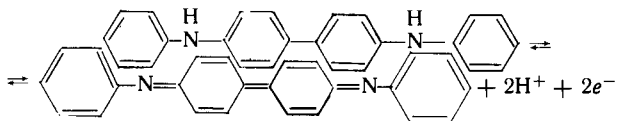
$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов

является дифениламин  Под действием окислителей дифениламин по необратимой реакции сначала образует дифенилбензидин:



Далее бесцветный дифенилбензидин обратимо окисляется до окрашенного в интенсивный сине-фиолетовый цвет дифенилбензидинфиолетового:



Стандартный потенциал, характеризующий последний процесс, равен 0,76 В, и интервал перехода дифениламина при $[\text{H}^+] = 1,0$ моль/л составляет $\Delta E = 0,76 \pm 0,029$ В. Если потенциал в растворе не превышает 0,73 В, индикатор бесцветен, при $E \geq 0,79$ В раствор приобретает интенсивную сине-фиолетовую окраску.

Свойствами редокс-индикаторов обладают также фенилантрахиновая кислота, ферроин и другие вещества. Менее удобны в работе так называемые необратимые индикаторы, разрушающиеся и обесцвечивающиеся под действием избытка окислителя. В качестве таких необратимых редокс-индикаторов используют, например, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.

6.8. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Многие реакции окисления — восстановления проводят в солянокислых или сернокислых растворах, имеющих достаточно высокую концентрацию кислоты, поэтому в ходе реакции изменения ионной силы практически не происходит. Для строгого расчета равновесий в таких системах следует использовать формальные (реальные) потенциалы и соответствующие константы равновесия. Однако и приближенные расчеты, опирающиеся на значения стандартных потенциалов, обычно дают вполне достаточную точность.

Влияние ионной силы на окислительно-восстановительный потенциал при не слишком большой ионной силе можно учесть с помощью уравнения (2.8). Подставляя (2.8) и (6.10) в (6.8), получаем

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^{v_1}}{[\text{red}]^{v_2}} - \frac{RT}{nF} 2,303 \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right)$$

или для 25 °С:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^{v_1}}{[\text{red}]^{v_2}} - \frac{0,029}{n} \Delta v z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right).$$

Здесь $\Delta v z_i^2$ равен разности квадратов зарядов ионов окисленной и восстановленной форм редокс-системы. Например, в уравнении (6.4)

$$\Delta v z_i^2 = z_{\text{MnO}_4^-}^2 + 8z_{\text{H}^+}^2 - z_{\text{Mn}^{2+}}^2 = 1 \cdot 1^2 + 8 \cdot 1^2 - 1 \cdot 2^2 = 5.$$

Влияние температуры на протекание окислительно-восстановительных реакций частично уже рассматривалось при обсуждении скорости этих реакций. Температура существенно влияет и на состояние равновесия в окислительно-восстановительных системах. В общем виде эта зависимость выражается уравнением (2.12). Тепловые эффекты ΔH реакций окисления — восстановления довольно велики и температурный коэффициент констант равновесия значителен. Так, например, тепловой эффект реакции (6.6) составляет $\Delta H = -630$ кДж/моль. При подстановке этого значения в уравнение (2.12) получаем, что производная $\frac{d \ln K}{dT} = -0,36$. Это означает, что с повышением температуры на 1° логарифм константы равновесия уменьшается примерно на 0,4. Уменьшение весьма существенное, однако в данном случае оно не вызывает практических изменений в полноте протекания реакции (6.6) даже при изменении температуры на десятки градусов, поскольку численное значение константы равновесия очень велико ($\lg K = 62$).

6.9. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ. ЭДС И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Изменение стандартной энергии Гиббса связано с константой равновесия окислительно-восстановительной реакции уравнением (2.13). Можно найти также связь между стандартной ЭДС и изменением стандартной энергии Гиббса. Для этого объединим уравнения (2.13) и (6.25):

$$\Delta G^1 = -RT \ln K = -RT \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0)nF}{RT} = -E^0 nF, \quad (6.30)$$

где E^0 — стандартная ЭДС элемента, равная разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя; n — число электронов.

Уравнение (6.30) широко применяют для проведения различных расчетов. Например, можно рассчитать константу равновесия и стандартную ЭДС элемента, если известны стандартные энергии Гиббса образования участников реакции.

Вопросы

1. Как изменяется окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем KMnO_4 и MnSO_4 при: а) увеличении концентрации KMnO_4 ; б) при увеличении концентрации MnSO_4 ; в) при увеличении pH раствора?

2. Пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов, предложить реагенты для окисления: а) I^- до I_2 ; б) NO_2^- до NO_3^- ; в) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; г) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; д) AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-} ; е) SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ; ж) Mn^{2+} до MnO_4^- ; з) Cr^{3+} до CrO_4^{2-} .

3. В раствор, содержащий хлориды железа (III), меди (II) и цинка (II), опустили железную пластинку. Какой металл будет осаждаться из раствора?

4. Можно ли действием дихромата калия в кислой среде окислить: а) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; б) Mn^{2+} до MnO_4^- ; в) SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ?

5. Почему при добавлении KCN к раствору, содержащему ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , окислительно-восстановительный потенциал уменьшается?

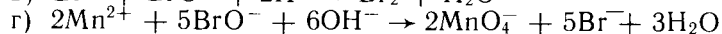
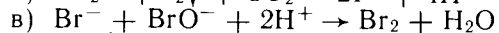
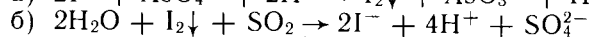
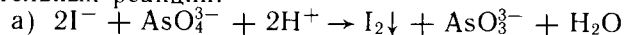
6. Как влияет кислотность раствора на окислительно-восстановительный потенциал систем: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$; б) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; в) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$; г) NO_3^-/NO ; д) NO_2^-/NO ; е) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$?

7. Почему ртуть не растворяется в H_2SO_4 , но растворяется в HI с выделением водорода?

8. Почему Au не растворяется в HNO_3 , но растворяется в царской водке ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$)?

9. Почему HgS не растворяется в HNO_3 , но растворяется в смеси HNO_3 и HCl (1:3)?

10. Как можно изменить направление окислительно-восстановительных реакций:



Задачи

1. Вычислить потенциал водородного электрода в 0,5 М CH_3COONa .

Окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода в заданных условиях вычисляется по уравнению

$$E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Концентрация ионов водорода в растворе определяется равновесием



Концентрацию OH^- -ионов вычисляем по формуле

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{НА}}} c_s^0} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,5}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Из ионного произведения воды получаем

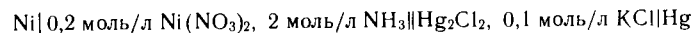
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Подставляем найденную концентрацию ионов водорода в уравнение Нернста:

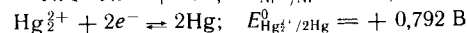
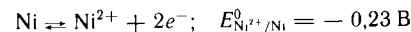
$$E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0 + 0,059 \lg (5,9 \cdot 10^{-10}) = -0,545 \text{ В,}$$

где $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0 \text{ В.}$

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента:



В гальваническом элементе на электродах протекают следующие реакции:



Окислительно-восстановительные потенциалы этих электродов вычисляем по следующим уравнениям:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Ni}^{2+}];$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}].$$

Для расчета необходимо знать равновесные концентрации ионов Ni^{2+} и Hg_2^{2+} . Равновесная концентрация ионов никеля определяется процессом комплексообразования, протекающим в избытке NH_3 . Примем, что в растворе доминирует $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и рассчитаем концентрацию ионов никеля:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{c_{\text{Ni}}^0}{\beta \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} (c_{\text{NH}_3}^0 - 4c_{\text{Ni}}^0)^4} = \frac{0,2}{2,05 \cdot 10^7 (2 - 4 \cdot 0,2)^4} = 3,27 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 + \frac{0,059}{2} \lg 3,27 \cdot 10^{-9} = -0,48 \text{ В.}$$

Равновесная концентрация ионов ртути (I) определяется как растворимость Hg_2Cl_2 в 0,1 М KCl :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{(0,1)^2} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + \frac{0,059}{2} \lg 1,3 \cdot 10^{-1} = 0,323 \text{ В.}$$

ЭДС гальванического элемента составляет

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0,323 - (-0,48) = 0,803 \text{ В.}$$

3. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем: а) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ моль/л}$; б) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, pH 3,0; в) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, pH 5,0; г) $[\text{MnO}_4^-] = 0,027 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,013 \text{ моль/л}$, pH 6,59; д) 0,2 моль/л KMnO_4 , 0,4 моль/л MnSO_4 , 0,5 моль/л HNO_3 ; Ответ: а) 1,42; б) 1,23; в) 1,04; г) 0,89; д) 1,48.

4. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,5 моль/л HNO_3 . Ответ: 1,29 В.

5. Окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий KMnO_4 , MnO_2 (т) и 0,01 М KOH , равен 0,738 В. Чему равна концентрация KMnO_4 в этом растворе? *Ответ:* 0,1 моль/л.

6. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном смешением 20 мл 0,05 М Na_2AsO_3 и 18 мл 0,05 М I_2 при pH 8,0. *Ответ:* 0,026 В.

7. Вычислить концентрацию KOH (г/л) в растворе, если потенциал водородного электрода, погруженного в этот раствор, равен 0,767 В. *Ответ:* 5,61 г/л.

8. Вычислить потенциал водородного электрода в 0,3 М HCOOH . *Ответ:* —0,13 В.

9. Вычислить потенциал водородного электрода в 5%-ном растворе NH_4Cl . *Ответ:* —0,27 В.

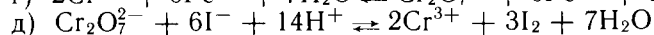
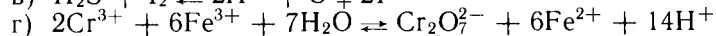
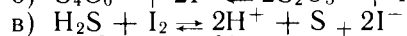
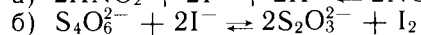
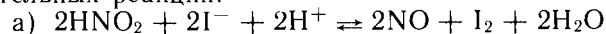
10. Какую массу NH_4Cl нужно растворить в 1 л 0,1 М NH_3 , чтобы потенциал водородного электрода, погруженного в этот раствор, был равен —0,528 В? *Ответ:* 10,7 г.

11. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 32 мл 0,25 М HClO_4 и 19 мл 0,4 М KOH . *Ответ:* —0,12 В.

12. Чему равна концентрация NaCO_3 (моль/л) в растворе, если потенциал водородного электрода, погруженного в этот раствор, равен —0,688 В? *Ответ:* 0,1 моль/л.

13. Вычислить потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 1 л 0,1 М CH_3COONa и 100 мл 0,1 М CH_3COOH . *Ответ:* —0,34 В.

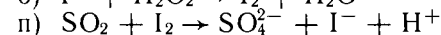
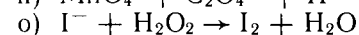
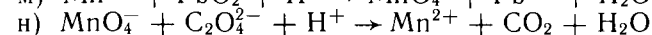
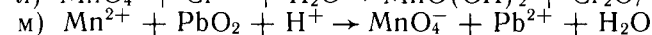
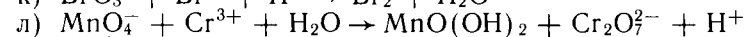
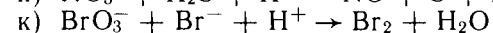
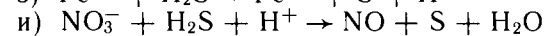
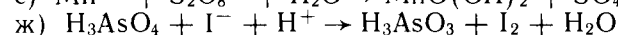
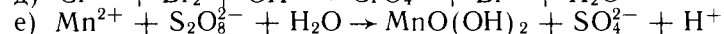
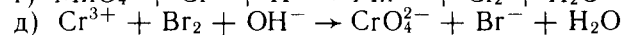
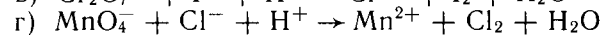
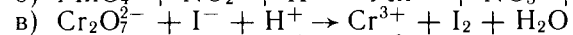
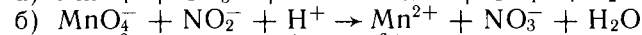
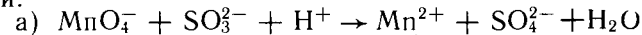
14. Вычислить константы равновесия окислительно-восстановительных реакций:



В каком направлении пойдут эти реакции при смешении эквимольных количеств реагентов? *Ответ:* а) $1,12 \cdot 10^{15}$; б) $7,61 \cdot 10^{-16}$; в) $2,65 \cdot 10^{13}$; г) $1,42 \cdot 10^{-57}$; д) $5,57 \cdot 10^{80}$.

15. Вычислить равновесные концентрации ионов MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе, полученном смешением 20 мл 0,1 М KMnO_4 и 20 мл 0,1 М FeSO_4 при pH 0,0. *Ответ:* 0,04; 0,01; 0,05; $1,13 \cdot 10^{-14}$ (моль/л).

16. Подобрать коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Б. Основные методы анализа

Глава 7

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Гравиметрический и титриметрические методы анализа играют существенную роль в современной аналитической химии. Область практического применения этих методов расширяется благодаря использованию новых органических реагентов в гравиметрии, комплексонов в титриметрии и совершенствованию химико-аналитической аппаратуры.

Как и в любом измерении, в результатах аналитического определения всегда содержится некоторая погрешность. Оценка погрешности результата является частью анализа, а сама погрешность — его очень важной характеристикой. В связи с этим рассмотрение основных методов анализа включает и их метрологические характеристики.

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

До недавнего времени широкое распространение имел термин «ошибка измерения». По ГОСТ 16263—70 этот термин относится к категории нереконструируемых.

! Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность анализа равна:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

где Δx_i — абсолютная погрешность измерения; x_i — результат анализа; μ — истинное содержание анализируемого компонента в пробе.

! Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называется относительной погрешностью измерения.

Обычно относительная погрешность выражается в процентах, хотя могут быть использованы и доли единицы:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} 100\% = \frac{x_i - \mu}{\mu} 100\%$$

Погрешность измерения зависит от многих факторов: от класса точности применяемых приборов, методики измерения, индивидуальных особенностей наблюдателя и т. д.

! Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется, называется систематической погрешностью.

Знак данной систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Систематическая погрешность или только занижает, или только завышает результат.

! Погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом, называется случайной погрешностью измерения.

Знак случайной величины в серии измерений не остается постоянным и от опыта к опыту меняется.

! Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называются промахами.

Они обычно бывают следствием грубых оперативных погрешностей аналитика (потеря раствора с осадком при фильтровании, потеря осадка при прокаливании или взвешивании и т. д.).

7.1.1. Систематические погрешности

Источники систематических погрешностей довольно многочисленны. Наибольшее значение из них имеют погрешности, обусловленные применяемыми приборами и реактивами, погрешности метода и погрешности, связанные с индивидуальными особенностями аналитика, и т. д.

Применяемые в аналитической практике приборы характеризуются определенным классом точности и часто удается снизить погрешность определения при использовании приборов с более высоким классом точности. Источником систематической погрешности может быть применение непроверенных разновесов, некалиброванной мерной посуды, смещение призмы спектрофотометра, темновой ток фотоэлементов и т. д. Систематические погрешности, в принципе, можно измерить и учесть. Часто систематические погрешности можно существенно уменьшить введением поправок, которые находят при калибровке или сравнении полученных результатов с показаниями другого прибора, имеющего более высокий класс точности и заведомо меньшую систематическую погрешность. Применение реактива, содержащего определяемый компонент или мешающую примесь, также вызывает систематическую погрешность. Тщательная предварительная очистка реактива уменьшает эту погрешность практически до нуля.

Погрешности метода зависят от свойств анализируемой системы, таких как растворимость осадка при осаждении или промывании, соосаждение, неустойчивость фотометрируемых растворов во времени, неполнота протекания реакции и т. д. Методические погрешности часто остаются необнаруженными. Существенное значение имеют также оперативные и личные погрешности, которые связаны с операциями, выполняемыми в ходе анализа, и зависят главным образом от квалификации аналитика и его способностей. Если аналитик не может, например, точно различать изменение окраски при титровании с цветными индикаторами, он всегда будет перетитровывать

вать растворы. Обнаружение и устранение систематических погрешностей основывается на критической оценке всех операций в ходе анализа с точки зрения возможных помех.

Следует отметить также так называемые погрешности предубеждения. Они проявляются, например, в том, что при повторных определениях аналитик из двух равновероятных показаний прибора при отсчете на глаз выберет то значение, которое находится ближе к предыдущему результату. Как правило, систематические погрешности должны быть обнаружены и учтены в первую очередь, поскольку оценка случайной погрешности имеет смысл в отсутствие систематической или если она превышает систематическую. Наиболее распространенными практическими приемами обнаружения систематической погрешности являются выполнение анализа независимым методом, проведение холостого опыта и анализ стандартных образцов.

Стандартными образцами называют различные материалы, содержание определенных элементов в которых известно с высокой степенью точности. Их применяют в различных аналитических методах для построения градуировочных графиков и установления таким образом состава веществ, а также для контроля правильности анализа, для объективной метрологической характеристики различных методов и т. д.

К стандартным образцам предъявляется ряд требований. Наиболее важными для них являются следующие. Содержание эталонированных элементов в пределах регламентированных и указанных погрешностей не должно отличаться от истинного. Состав стандартного образца по некоторым компонентам удостоверяется официальным свидетельством (паспортом). При хранении в течение длительного времени состав стандартного образца не должен меняться. Он должен обладать высокой однородностью химического состава по всей массе, чтобы обеспечивать тождественность отбора проб для анализа, поэтому обычно изготавливается в виде монолитного образца, мелкой металлической стружки, порошка и т. д. Содержание эталонируемых элементов в стандартных образцах устанавливается с точностью, заведомо превышающей точность определения этих элементов в производственных образцах. Идеальные эталоны должны отличаться от проб лишь содержанием определяемого компонента. Это требование практически невыполнимо, поэтому обычно ограничиваются требованием, чтобы колебания в составе проб и эталонов не вызывали систематических погрешностей, превышающих случайные.

Анализ стандартных образцов обычно проводят аналитики высшей квалификации в нескольких высокоавторитетных лабораториях с использованием различных методов. В Советском Союзе образована Государственная служба стандартных образцов (ГССО) с Всесоюзным научно-исследовательским центром стандартных образцов (г. Свердловск). В Государственный реестр СССР внесено в настоящее время свыше 500 стандартных об-

разцов гарантированного качества. В комиссии по стандартизации СЭВа также имеется рабочая группа по созданию стандартных образцов в международном масштабе. В США изготовление стандартных образцов возложено на Национальное бюро стандартов.

Надежные эталоны имеются для различных групп сплавов черных и цветных металлов. Значительно сложнее изготовление эталонов для анализа руд, минералов, горных пород и т. д. в связи с разнообразием состава этих материалов.

7.1.2. Случайные погрешности

Случайные погрешности не имеют определенного знака и само название «случайные» указывает на отсутствие какой-либо закономерности в появлении погрешности этого типа. Существование случайных погрешностей проявляется, например, в том, что результаты параллельных анализов почти всегда несколько отличаются один от другого, даже если все источники систематических погрешностей учтены с помощью соответствующих поправок. Появление случайных погрешностей обычно рассматривается как случайное событие, и эти погрешности подвергаются обработке на основе теории вероятности и математической статистики.

7.1.3. Правильность, воспроизводимость и точность анализа, среднее значение и стандартное отклонение

! Правильностью измерений называют качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей.

Сходимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях. Более широкий смысл вкладывается в понятие воспроизводимость.

! Воспроизводимостью измерений называют качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, разными методами и т. д.). Точностью измерений называют качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов, как систематических, так и случайных. Количественно точность может быть выражена обратной величиной модуля относительной погрешности. Если, например, относительная погрешность измерения характеризуется значением 0,01 %, то точность будет равна $1/10^{-4} = 10^4$.

Истинное значение физической величины определяется как такое значение, которое идеальным образом отражало бы в качественном и количественном отношении соответствующее свойство объекта. Значение физической величины, найденное экспериментально и настолько приближающееся к истинному зна-

чению, что для данной цели может быть использовано вместо него, называют действительным значением физической величины.

Если физическим свойством является содержание анализируемого компонента в пробе, то, очевидно, истинным значением свойства следует считать истинное содержание компонента. Результат анализа, приближающийся к истинному содержанию настолько, что может быть использован вместо него, следует называть действительным содержанием.

В теории погрешностей доказывается, что если погрешности следуют закону распределения Гаусса, то наиболее вероятным и надежным значением измеряемой величины является математическое ожидание или среднее арифметическое полученных равноточных результатов измерений. Строго это положение относится к гипотетической генеральной совокупности, т. е. совокупности всех наблюдений, мыслимых при данных условиях. Арифметическое среднее этих наблюдений называют генеральным средним μ . В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико и совокупность полученных результатов называют выборочной совокупностью или случайной выборкой. Среднее значение результатов случайной выборки называют выборочным средним. Методами статистического анализа можно по результатам случайной выборки оценить параметры генеральной совокупности и таким образом найти наиболее вероятное значение содержания компонента в пробе.

Численное значение единичного определения называют вариантом и обозначают x . Некоторое число вариантов, т. е. результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, $x_1, x_2, \dots, x_n$ образует совокупность вариантов. Сумму вариантов, деленную на число вариантов n , называют средним или средним арифметическим*:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (7.1)$$

Разность между отдельным результатом и средним значением называют случайным отклонением или единичным отклонением или просто отклонением d :

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

Выборочное стандартное отклонение отдельного определения S рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

* В последнее время результат анализа независимо от единиц измерения (% , г/л, моль/л и т. д.) в отечественной литературе рекомендуется обозначать буквой c , а среднее арифметическое — соответственно как $\bar{c}$.

Квадрат стандартного отклонения называют дисперсией:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}. \quad (7.2)$$

Если число наблюдений очень велико, величина S стремится к некоторому постоянному значению σ , которое можно назвать статистическим пределом S :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S.$$

Строго говоря, этот предел и следует называть стандартным отклонением, а квадрат этой величины — дисперсией измерений. Таким образом, в условиях аналитического определения обычно находят выборочное среднее $\bar{x}$, а не генеральное среднее μ и выборочное стандартное отклонение S , а не σ .

Для оценки воспроизводимости вычисляют выборочную дисперсию среднего значения $S_{\bar{x}}^2$

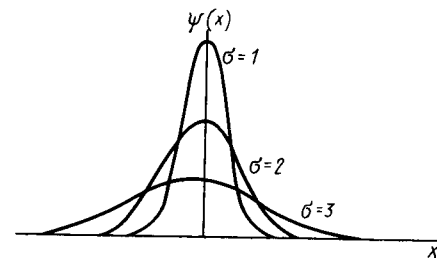
$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}$$

и стандартное отклонение среднего результата

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

7.2. НОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показывает, что большие по численному значению погрешности наблюдаются реже, чем малые. Отмечается также, что при большом числе наблюдений одинаковые погрешности разного знака встречаются одинаково часто. Эти и некоторые другие свойства случайных погрешностей описываются нормальным распределением или уравнением Гаусса:



$$y = \psi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (7.3)$$

Рис. 7.1. Кривые нормального распределения при различной средней квадратичной погрешности

где x — значение случайной величины; μ — генеральное среднее; σ^2 — дисперсия.

Кривая нормального распределения приведена на рис. 7.1. Как видно, чем больше стандартное отклонение (дисперсия), тем более пологой становится кривая.

Величины μ и σ называют параметрами распределения. Уравнение (7.3) описывает плотность вероятности. Коэффициент $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ выбран так, чтобы вероятность попадания случайной величины x в интервал $-\infty < x < \infty$ была равна единице:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1.$$

При любых значениях μ и σ площадь, ограниченная кривой (7.3) и осью абсцисс, равна единице. Очевидно, если через x_1 и x_2 провести ординаты, то случайная величина x попадет в интервал $x_1 < x < x_2$ с вероятностью

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (7.4)$$

Расчеты показывают, что интеграл (7.4) в пределах от $\mu - \sigma$ до $\mu + \sigma$ составляет 68,3% общей площади, в пределах $\mu \pm 2\sigma$ —

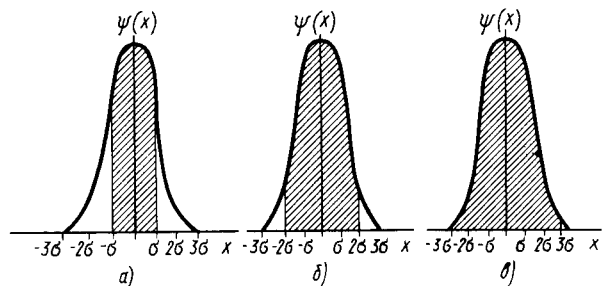


Рис. 7.2. Интегрирование уравнения Гаусса в пределах: а — $\mu \pm \sigma$ (68,3%); б — $\mu \pm 2\sigma$ (95,0%); в — $\mu \pm 3\sigma$ (99,7%)

уже 95% ее, а при $\mu \pm 3\sigma$ интеграл равен практически всей площади, ограниченной кривой распределения и осью абсцисс (99,7%). Интеграл (7.4), равный на рис. 7.2 заштрихованной площади, показывает вероятность P появления результата x_i в указанной области значений $x \pm k\sigma$ (от $x - k\sigma$ до $x + k\sigma$). Эту величину вероятности называют доверительной вероятностью или статистической надежностью, интервал от $\mu - k\sigma$ до $\mu + k\sigma$ — доверительным интервалом, а границы интервала — доверительными границами. Таким образом, можно сказать, что доверительная вероят-

ность получения результата в пределах от $\mu - \sigma$ до $\mu + \sigma$ составляет 68,3%, т. е. в этих пределах лежит $2/3$ всех результатов. Внутри пределов $\pm 2\sigma$ будет находиться 95% всех значений, а диапазон в $\pm 3\sigma$ охватывает 99,7%, т. е. практически все значения. Вероятность получения результата анализа, который будет находиться вне пределов интегрирования, равна α :

$$\alpha = 1 - P.$$

Эту величину называют уровнем значимости.

Классическая теория погрешностей, основанная на нормальном распределении, нашла широкое применение в астрономии, геодезии и других областях, где выполняется большое число измерений одной величины. Однако при обработке данных по анализу вещества она оказалась недостаточно эффективной, так как обычно приводила к заниженным значениям погрешности. Действительно, в соответствии с законом нормального распределения вероятность появления малых погрешностей значительно больше, чем вероятность появления больших, поэтому при небольшом числе наблюдений (параллельных проб) большие погрешности обычно не появляются, что и приводит к занижению погрешности, если небольшое число результатов обрабатывать в соответствии с нормальным распределением. Более корректная величина погрешности получается при использовании статистики малых выборок, развивающейся с начала XX в. (t -распределение, так называемое распределение Стьюдента и др.).

7.3. t -РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Степень приближения выборочной дисперсии к генеральной зависит от числа степеней свободы f , определяемой как

$$f = n - 1,$$

где n — число измерений, равное числу параллельных проб.

Чем меньше число степеней свободы, тем менее надежной характеристикой генеральной дисперсии σ^2 является выборочная дисперсия S^2 . При нормальном распределении появление больших погрешностей менее вероятно, чем малых, поэтому при уменьшении числа параллельных проб вероятность появления больших погрешностей уменьшается. Неучет этого приводит к необъективному, заниженному значению погрешности. Эта ненадежность, связанная с числом определений (параллельных проб), учитывается t -распределением Стьюдента, в котором предусматривается большая вероятность появления больших погрешностей, а малых меньше, чем в нормальном распределении.

Как и нормальное распределение, t -распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы, при котором он был при нормальном распределении. Однако такие характеристики кривой t -распределения, как высота и ширина,

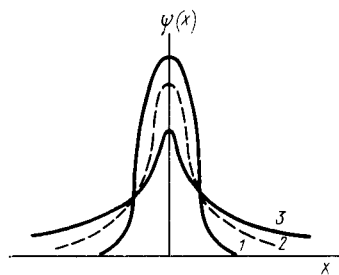


Рис. 7.3. Кривая t -распределения:
1 — $f=1$; 2 — $f=5$; 3 — $f=\infty$

зависят от числа степеней свободы, т. е. от числа измерений (рис. 7.3). Как показывает рис. 7.3, чем меньше число степеней свободы, тем меньше крутизна кривой и тем медленнее она сближается с осью абсцисс при одном и том же стандартном отклонении. При $f \rightarrow \infty$ t -распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при $f \geq 20$. Если в случае нормального распределения при большом числе измерений доверительный интервал $\mu \pm 2\sigma$ реализовался с 95 %-ной доверительной вероятностью, то при малом числе измерений заданная величина доверительной вероятности реализуется в доверительном интервале $\bar{x} \pm t_{P,f} S_{\bar{x}}$, где $t_{P,f}$ — коэффициент Стьюдента, учитывающий разницу в нормальном и t -распределении и при данной P , зависящей от числа степеней свободы. Индекс P у t указывает на фиксированную вероятность, f — число степеней свободы. Численные значения коэффициента $t_{P,f}$ при различных P и f приведены в табл. 7.1. Как видно, при $P=95\%$ и $f=20$ коэффициент $t_{P,f} = 2,09$, т. е. близок к 2, характерному для нормального распределения.

При малых значениях f разница между нормальным и t -распределением весьма существенна, например, для $f=3$ и $P=95\%$ коэффициент $t_{P,f}=3,18$ вместо 2 для нормального распределения. Вероятная относительная погрешность среднего арифметического (относительное отклонение) рассчитывается по формуле

$$S_r = \pm \frac{t_{P,f} S_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \pm t_{P,f} \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}.$$

При заданной доверительной вероятности P доверительный интервал составляет

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \delta, \quad (7.5)$$

если

$$\delta = t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (7.6)$$

где δ — наиболее вероятная погрешность анализа при данной доверительной вероятности.

Истинное содержание, или генеральное среднее, находится в пределах от $\bar{x} - t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$ до $\bar{x} + t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$, которые называются также доверительными границами. Поскольку вероятность получения результата, выходящего за эти пределы,

Таблица 7.1. Коэффициенты Стьюдента $t_{P,f}$

f	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

остается с риском, отличным от нуля ($1-P$), доверительный интервал необходимо характеризовать доверительной вероятностью, которую следует указывать так же, как и число степеней свободы. Доверительный интервал результата анализа обычно вычисляют для доверительной вероятности в 95 %.

Как показывает уравнение (7.5), чем больше число определений n , тем меньше доверительный интервал при данной доверительной вероятности, т. е. тем выше точность анализа. Например, при доверительной вероятности 95 % для двух параллельных определений доверительный интервал в соответствии с уравнением (7.5) составляет $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}} S = \pm 9S$, для трех это будет

$$\pm \frac{4,30}{\sqrt{3}} S = \pm 2,5S, \text{ для четырех } \pm \frac{3,18}{\sqrt{4}} S = \pm 1,6S \text{ и при пяти } \pm \frac{2,78}{\sqrt{5}} S = \pm 1,24S.$$

Как видно, наиболее эффективное влияние на доверительный интервал оказывает увеличение числа определений лишь до 4—5 параллельных, дальнейшее увеличение числа параллельных проб оказывает уже значительно меньшее влияние.

Поэтому больше четырех параллельных определений выполняют только в специальных случаях, например в некоторых арбитражных анализах.

Рассчитаем в качестве примера некоторые метрологические характеристики фотометрического метода определения олова в бронзе в виде тиомочевинного комплекса. В четырех параллельных определениях были получены следующие результаты, выраженные в массовых долях $[w_{Sn} (\%)]$: 4,80; 4,64; 4,84; 4,61.

В практических расчетах среднего результата обычно используется не формула (7.1), а выражение

$$\bar{c} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - A), \quad (7.7)$$

где A — произвольно выбранная величина, на которую смещается начало отсчета для удобства вычислений. В данном случае принимаем $A=4,70$ и найдем $\bar{c}$:

$$\bar{c} = 4,70 + \frac{0,10 - 0,06 + 0,14 - 0,09}{4} = 4,72.$$

Дисперсию рассчитываем также не по формуле (7.2), а по соотношению, более удобному для практических расчетов:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - A)^2 - n(\bar{c} - A)^2}{n - 1};$$

$$S^2 = 10^{-4} \frac{100 + 36 + 196 + 81 - 4 \cdot 4}{3} = 0,01323 = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Стандартное отклонение отдельного результата равно:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-2}} = 0,115$$

и стандартное отклонение среднего арифметического:

$$S_{\bar{c}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0,115}{\sqrt{4}} = 0,0575.$$

По табл. 7.1 находим для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы 3 коэффициент Стьюдента $t_{0,95;3} = 3,18$. Тогда при $P=0,95$ вероятная погрешность $\pm t_{p,i} \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm 3,18 \frac{0,115}{2} = \pm 0,182 = \pm 0,18$ и доверительный интервал среднего будет находиться в пределах $4,72 \pm 0,18$, т. е. от 4,54 до 4,90.

При расчетах окончательный результат обычно округляют. Округление следует проводить с соблюдением определенных правил, так как излишнее округление может ухудшить результаты анализа, а вычисления с неоправданно большим числом десятичных знаков без округления, требуют больших, но напрасных затрат труда, поскольку не улучшают реальной точности результата. Указание пяти-шести значащих цифр в результатах анализа обычно свидетельствует о не критическом отношении к погрешности числа. Необходимо напомнить, что нули, предшествующие первой цифре, отличной от нуля, значащими не являются.

Все вычисления следует проводить с точностью на порядок или два большей, чем погрешность измерения, и уменьшать число знаков можно только в конечной величине. (Погрешность ана-

лиза обычно характеризуется числом с одной или двумя значащими цифрами.) Результат анализа следует приводить с таким числом знаков, чтобы одна или две последние цифры характеризовали тот же разряд, который имеет погрешность.

С помощью формулы (7.6) и табл. 7.1 можно также найти число параллельных проб, которое следует взять для анализа, чтобы погрешность определения не превышала какой-то заданной величины.

Пусть, например, погрешность определения олова в бронзе необходимо снизить до $\pm 0,10\%$ (абсолютных) вместо достигнутой $\pm 0,18\%$ при прежней величине стандартного отклонения отдельного измерения $\pm 0,115\%$ и доверительной вероятности 0,95. Из уравнения (7.6) находим

$$t_{p,i} = \frac{\delta}{S} \sqrt{n} = \frac{0,10}{0,115} \sqrt{n} = 0,87 \sqrt{n}.$$

При $n=7$ получаем $t_{p,i} = 0,87 \sqrt{7} = 2,30$. По данным табл. 7.1 при $i=6$ это соответствует вероятности $P < 0,95$, поэтому семи параллельных измерений недостаточно. Если $n=8$, то $t_{p,i} = 0,87 \sqrt{8} = 2,46$. Для $i=7$ по табл. 7.1 находим $t_{0,95,7} = 2,36$. Следовательно, доверительная вероятность в этом случае будет несколько превышать 0,95. Таким образом, при 8 параллельных определениях требование к погрешности анализа будет удовлетворено.

7.4. ПОГРЕШНОСТЬ СУММЫ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ

В химико-аналитических расчетах довольно часто приходится использовать разности измеренных величин, их суммы, произведения и т. д. Например, по разности двух взвешиваний определяют массу осадка в гравиметрическом анализе, по разности оптических плотностей находят светопоглощение компонента и т. д. Поэтому расчет погрешности разности или произведения имеет прямой практический интерес.

В теории вероятности доказывается, что дисперсии обладают свойством аддитивности, которого стандартные отклонения не имеют. Поэтому дисперсия суммы или разности нескольких величин $x_1, x_2, \dots$ будет равна:

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3}^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2.$$

В случае произведения или дроби суммируются дисперсии относительных погрешностей:

$$\left(\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} \right)^2 = \left(\frac{S_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3} \right)^2.$$

Средняя квадратичная погрешность суммы или разности может быть рассчитана по уравнению

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3} = \sqrt{S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2}. \quad (7.8)$$

При расчете погрешности произведения или дроби пользуются относительной погрешностью:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \sqrt{\left(\frac{S_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3} \right)^2}. \quad (7.9)$$

Следует обратить внимание, что эффективное уменьшение погрешности суммы или произведения может быть достигнуто за счет уменьшения тех погрешностей, которые дают наибольший вклад в суммарную погрешность, т. е. имеют наибольшее значение. Практическое применение этих соотношений рассматривается далее при обсуждении различных методов анализа.

7.5. ОБНАРУЖЕНИЕ ПРОМАХОВ

В ряду нескольких параллельных определений нередко обнаруживается результат анализа, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. Произвольное отбрасывание измерения, которое является «слишком» высоким или «слишком» низким, может существенно исказить результат анализа, так же как и включение ошибочных данных в расчет среднего арифметического. Выявление грубых ошибок (промахов) остается достаточно деликатной задачей. Для обнаружения промахов в ряду параллельных определений при небольшом числе опытов может быть использован критерий Q :

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (7.10)$$

где x_1 — подозрительно выделяющееся (сомнительное) значение; x_2 — соседнее с ним значение; R — размах варьирования, равный разности между максимальным и минимальным значением x в рассматриваемом ряду.

Рассчитанная по уравнению (7.10) величина Q сравнивается с $Q_{\text{табл}}$ — табличным значением критерия при данных вероятности и числе степеней свободы. Его можно найти, например, в табл. 7.2. Если $Q > Q_{\text{табл}}$, подозреваемый результат является грубо ошибочным и его следует исключить при расчете среднего арифметического.

Если бы, например, при определении содержания олова в бронзе пятый результат анализа показал, что в бронзе содержится 5,10% Sn, его можно было бы заподозрить как ошибочный и проверить по критерию Q в соответствии с уравнением (7.10):

$$Q = \frac{5,10 - 4,84}{0,49} = 0,53.$$

Таблица 7.2. Численные значения $Q_{\text{табл}}$

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	6	0,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89	7	0,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76	8	0,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70	9	0,34	0,44	0,48

Это меньше, чем $Q_{\text{табл}} = 0,64$ (для $\alpha = 0,95$ и $f = 4$), поэтому результат 5,10% Sn грубым промахом не является.

В сомнительных случаях, например, если величина Q , рассчитанная по уравнению (7.10), близка к $Q_{\text{табл}}$, применяют более точные критерии, требующие расчета стандартного отклонения. Подозрительный результат x_1 является грубым промахом, если

$$|x_1 - \bar{x}| > 3 \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7.11)$$

или

$$|x_1 - \bar{x}| > t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} \sqrt{2}.$$

Коэффициент 3 в уравнении (7.11) иногда заменяют на 4, как более точно удовлетворяющий требованиям статистики.

Рекомендуется также использовать способ, основанный на расчете отношения V_{max} :

$$V_{\text{max}} = \left| \frac{x_1 - \bar{x}_2}{S} \right|. \quad (7.12)$$

В табл. 7.3 указан уровень значимости α появления различных значений V_{max} в ряду из n определений.

С помощью этой таблицы находят, какому уровню значимости α соответствует рассчитанное по уравнению (7.12) значение V_{max} . Если окажется, что значению V_{max} при данном n соответствует $\alpha < 0,01$, измерение x_1 рассматривается как промах и при расчете среднего арифметического его не учитывают. Если V_{max} соответствует $\alpha > 0,1$, результат не относят к категории промахов и при расчете среднего его не отбрасывают. В промежуточных случаях оба варианта являются одинаково правильными. Сомнительный результат можно отбросить и можно оставить для расчета среднего. Необходимо отметить, что никогда не следует отбрасывать сомнительный результат только «по интуи-

Таблица 7.3. Значения V_{max} в ряду из n измерений при уровне значимости α

n	α				n	α			
	0,1	0,05	0,025	0,01		0,1	0,05	0,025	1,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	12	2,23	2,39	2,52	2,66
4	1,65	1,69	1,71	1,72	13	2,26	2,43	2,56	2,71
5	1,79	1,87	1,92	1,96	14	2,30	2,46	2,60	2,73
6	1,89	2,00	2,07	2,13	15	2,33	2,49	2,64	2,80
7	1,97	2,09	2,18	2,27	16	2,35	2,52	2,67	2,84
8	2,04	2,17	2,27	2,37	17	2,38	2,55	2,70	2,87
9	2,10	2,24	2,35	2,46	18	2,40	2,58	2,73	2,90
10	2,15	2,29	2,41	2,54	19	2,43	2,60	2,75	2,93
11	2,19	2,34	2,47	2,61	20	2,45	2,62	2,78	2,96

ции», без использования какого-либо количественного критерия. Это имеет особое значение при малом числе измерений, когда отбрасывание вызывает существенное изменение средней величины.

7.6. СРАВНЕНИЕ ДВУХ СРЕДНИХ

В аналитической практике нередко возникает необходимость сравнения двух или большего числа средних значений. Так бывает, например, тогда, когда одну и ту же пробу анализируют разными методами. В таких случаях важно установить, является ли разница результатов статистически значимой. При рассмотрении этого вопроса сначала выясняют, насколько значима разница в дисперсиях сравниваемых значений. Проверка производится с помощью F -критерия:

$$F = S_1^2 / S_2^2, \quad (7.13)$$

где S_1^2 — большая по значению дисперсия, S_2^2 — меньшая, поэтому критерий F всегда больше единицы.

В табл. 7.4 приведены численные значения F -критерия при разной вероятности появления и различном числе степеней свободы. Если рассчитанное по соотношению (7.13) значение F -критерия превышает табличное значение ($F_{\text{табл}}$) при заданных вероятности и числе степеней свободы, то между дисперсиями существует значимая разница.

Если, например, в одной серии анализов из четырех определений было получено содержание олова в бронзе с дисперсией 0,0132, а в другой серии из шести параллельных дисперсия составила 0,0284, то

$$F = \frac{0,0284}{0,0132} = 2,15.$$

По табл. 7.4 находим, что при $f_1 = 5$, $f_2 = 3$ и $P = 0,99$ значение F -критерия составляет $F_{0,99; 5; 3} = 28,24$, а при $P = 0,95$ $F_{0,95; 5; 3} = 9,01$. Следовательно, разница в отклонениях величин незначима даже при 5%-ном уровне значимости и, таким образом, обе величины следует отнести к одной и той же выборке.

Если бы F -критерий показал, что разница в дисперсиях значима, средние значения $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ сравнивать между собой было бы нельзя. При незначимой разнице дисперсий находим средневзвешенную дисперсию:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (7.14)$$

и рассчитываем критерий t :

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (7.15)$$

Если найденное по формуле (7.15) значение t для заданного

Таблица 7.4. F -критерий при вероятности появления P

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20

$P = 0,95$

	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
1	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
2	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
3	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
4	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
5	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
6	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
7	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
8	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
9	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77

$P = 0,99$

	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6208
1	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,45
2	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,65
3	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,02
4	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,89	9,55
5	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,39
6	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,15
7	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,36
8	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,89
9	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,41

$P = 0,999$
от 400 000 до 600 000

	998	999	999	999	999	999	999	999	999	999
1	167	148	141	137	135	133	131	129	128	126
2	74,1	61,3	56,2	53,4	51,7	50,5	49,0	47,9	47,4	45,4
3	47,0	36,6	33,2	31,1	29,8	28,8	27,6	26,9	26,4	24,8
4	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0	19,0	18,3	18,0	16,6
5	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5	14,6	13,9	13,7	12,4
6	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9	12,0	11,5	11,2	10,0
7	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1	10,4	9,8	9,6	8,5
8	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,9	9,2	8,7	8,5	7,2

уровня значимости и числа степеней свободы, равного $f = n_1 + n_2 - 2$, будет превышать величину t из табл. 7.1, то различие между $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ является значимым.

Найдем, можно ли считать значимым различие в результатах определения олова по двум методикам. Анализ четырех параллельных проб по одной методике показал массовую долю (%) олова в бронзе $4,72 \pm 0,18$, а другой метод привел к результату $4,94 \pm 0,18$, полученному из шести параллельных. Расчет по уравнению (7.13) показал, что обе дисперсии не имеют значимой разницы между собой, поэтому находим среднюю дисперсию по уравнению (7.14):

$$\bar{S}^2 = \frac{3 \cdot 0,0132 + 5 \cdot 0,0284}{4 + 6 - 2} = 0,0227$$

и далее по соотношению (7.15) рассчитываем коэффициент t :

$$t = \frac{4,94 - 4,72}{0,151} \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,26.$$

Сравнение с табл. 7.1 показывает, что $t_{0,95; 8} = 2,31$, т. е. $t_{\text{табл}} > t$, следовательно, значимого различия между двумя результатами не существует.

Если средние результаты отдельных серий независимых определений одного и того же компонента разными методами или разными аналитиками несколько различаются между собой и характеризуются разной погрешностью, то наиболее вероятной величиной будет среднее взвешенное всех результатов, удовлетворяющих F -критерию по погрешности и t -критерию по результатам. «Вес» ω каждого результата — это своеобразная степень доверия к результату и, очевидно, чем меньше погрешность результата, тем больше будет его «вес» при расчете среднего взвешенного. Величина ω может быть рассчитана по соотношению

$$\omega = \left(\frac{1}{\delta}\right)^2,$$

где δ по определению (7.6) — наиболее вероятная погрешность анализа.

Среднее взвешенное $\bar{x}_\omega$ определяется уравнением

$$\bar{x}_\omega = \frac{\bar{x}_1\omega_1 + \bar{x}_2\omega_2 + \dots + \bar{x}_n\omega_n}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n}. \quad (7.16)$$

Практические расчеты удобнее производить не прямо по уравнению (7.16), а по несколько измененному соотношению:

$$\bar{x}_\omega = A + \frac{(\bar{x}_1 - A)\omega_1 + (\bar{x}_2 - A)\omega_2 + (\bar{x}_n - A)\omega_n}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n}, \quad (7.17)$$

где A , как и в уравнении (7.7), — произвольно выбранная величина, на которую смещается начало отсчета для удобства вычислений. Это обычно округленная величина, близкая к среднему.

Погрешность среднего взвешенного δ_ω будет равна

$$\begin{aligned} \delta_\omega &= \sqrt{\frac{1}{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \dots + \omega_n^2}} = \\ &= \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{\delta_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{\delta_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{1}{\delta_n}\right)^2}}. \end{aligned}$$

Найдем среднее взвешенное значение и его погрешность, если получены три результата анализа (%): $4,72 \pm 0,18$; $4,94 \pm 0,18$ и $4,87 \pm 0,14$.

При расчете по уравнению (7.17) в качестве A можно взять 4,80, тогда:

$$\bar{x}_\omega = 4,80 + \frac{-0,08 \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + 0,14 \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + 0,07 \left(\frac{1}{0,14}\right)^2}{\left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,14}\right)^2} = 4,85;$$

$$\delta_\omega = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,14}\right)^2}} = 0,094.$$

Среднее взвешенное значение трех серий составляет $4,85 \pm 0,09\%$.

?

Вопросы

1. Назвать основные источники погрешностей в гравиметрических определениях.
2. Назвать основные источники погрешностей в титриметрических определениях.
3. Погрешность метода 0,2%. Сколько значащих цифр следует указать в полученных значениях: 20,452; 20,22; 0,48255?
4. Как можно уменьшить случайную погрешность в аналитических определениях?

△

Задачи

1. При определении содержания свинца в сплаве были получены следующие результаты (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,19. Оценить наличие грубых погрешностей, рассчитать среднее и доверительный интервал.

Наличие грубых погрешностей оцениваем по Q -критерию. Располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания численных значений: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Предполагаем, что значения 14,25 и 14,58 являются результатами грубой погрешности. Рассчитываем Q -критерий для этих величин:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{14,40 - 14,25}{14,58 - 14,25} = \frac{0,15}{0,33} = 0,45; \\ Q_2 &= \frac{14,58 - 14,54}{14,58 - 14,25} = \frac{0,04}{0,33} = 0,12. \end{aligned}$$

Для $P = 0,95$ и $n = 10$ табличное значение $Q = 0,42$; $Q_1 > 0,42$, поэтому значение $c_1 = 14,25$ считаем недостоверным и исключаем из числа статистически обрабатываемых величин. В измерении $c_{10} = 14,58$ грубая погрешность отсутствует, так как $Q_2 < 0,42$. Вычисляем среднее арифметическое значение из 9 определений:

$$\bar{c} = \frac{14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58}{9} = 14,48.$$

Находим стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{(0,08)^2 + (0,05)^2 + (0,04)^2 + (0,03)^2 + (0,01)^2 + (0,02)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2 + (0,10)^2}{9 - 1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}.$$

Стандартное отклонение среднего результата равно:

$$S_{\bar{c}} = \frac{5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 1,94 \cdot 10^{-2}.$$

Доверительный интервал вычисляем, принимая по табл. 7.1. $t_{p,f} = 2,31$ ($P = 0,95$; $f = 9 - 1 = 8$): $t_{p,f} S_c = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}$.

Оцениваем еще раз наличие грубых погрешностей по критерию $3S$:

$$3S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17.$$

Сравнивая величины $(c_i - \bar{c})$ и $3S = 0,17$, видим, что ни одно из отклонений от среднего не выходит за пределы $3S$. Следовательно, величины c_i не содержат грубых погрешностей.

Среднее значение результата анализа свинца при $P = 0,95$ определяется доверительным интервалом $(14,48 \pm 0,04)\%$. Результат определения должен быть представлен числом с двумя значащими цифрами после запятой, так как это соответствует полученной точности анализа.

2. При анализе стандартного образца, содержащего $1,47\%$ Ag, были получены следующие результаты (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить стандартное отклонение, доверительный интервал и сделать выводы о возможности систематической погрешности в использованном методе определения серебра.

Находим среднее арифметическое значение:

$$\bar{c} = \frac{1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30}{5} = 1,36.$$

Вычисляем стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2}{5 - 1}} = 6,96 \cdot 10^{-2}.$$

По табл. 7.1 для $P = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$ принимаем $t_{p,f} = 2,78$ и рассчитываем доверительный интервал значения $\bar{c}$:

$$\bar{c} \pm t_{p,f} S / \sqrt{n} = 1,36 \pm 2,78 \cdot \frac{6,96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 1,36 \pm 0,09.$$

Истинное значение содержания серебра не попадает в доверительный интервал. Следовательно, этот метод определения серебра имеет систематическую погрешность.

3. Определить, существует ли значимое различие между выборочным средним значением при определении массовой доли (%) серы в каменном угле: 2,10; 2,12; 2,13; 2,15; 2,15 и средним генеральной совокупности $\mu = 2,15\%$ для $n = 80$.

Среднее выборочное значение

$$\bar{c} = \frac{2,10 + 2,12 + 2,13 + 2,15 + 2,15}{5} = 2,13.$$

Стандартное отклонение отдельного определения равно:

$$S = \sqrt{\frac{0,03^2 + 0,01^2 + 0,00^2 + 0,02^2 + 0,02^2}{5 - 1}} = 2,12 \cdot 10^{-2}.$$

Находим значение величины t :

$$t = \frac{(2,15 - 2,13) \cdot \sqrt{5}}{2,12 \cdot 10^{-2}} = 2,11.$$

В таблице значений коэффициента Стьюдента (см. табл. 7.1) для $f = 4$ и $P = 0,95$ приведено $t_{p,f} = 2,78$, что больше рассчитанного. Следовательно, среднее значение $\bar{c}$ не отличается значимо от среднего μ генеральной совокупности.

4. При определении ванадия были получены результаты: $8,00 \cdot 10^{-4}$; $8,40 \cdot 10^{-4}$ г. Чему равен доверительный интервал?

Сколько параллельных определений необходимо провести для достижения доверительного интервала $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$? Оправдано ли будет применение этого способа для достижения такого доверительного интервала?

Находим среднее значение:

$$\bar{c} = \frac{8,00 \cdot 10^{-4} + 8,40 \cdot 10^{-4}}{2} = 8,20 \cdot 10^{-4}.$$

Стандартное отклонение единичного результата равно:

$$S = \sqrt{\frac{(0,2 \cdot 10^{-4})^2 + (0,2 \cdot 10^{-4})^2}{2 - 1}} = 0,283 \cdot 10^{-4}.$$

По табл. 7.1 находим $t_{p,f} = 12,7$ для $P = 0,95$ и $f = 1$. Вычисляем доверительный интервал:

$$t_{p,f} S / \sqrt{n} = 12,7 \frac{0,283 \cdot 10^{-4}}{2} = 2,54 \cdot 10^{-4}.$$

Требуется получить доверительный интервал $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$:

$$t = \frac{0,41 \cdot 10^{-4} \sqrt{n}}{0,283 \cdot 10^{-4}} = 1,45 \sqrt{n}.$$

Если принять $n = 4$, то $t = 2,90$, а по табл. 7.1. $t_{p,f} = 3,18$ для $P = 0,95$ и $f = 4 - 1 = 3$, что не обеспечивает заданный доверительный интервал с вероятностью $P = 0,95$. Если $n = 5$, то $t = 1,45 \sqrt{5} = 3,24$. По табл. 7.1 $t_{p,f} = 2,78$ для $P = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$, что меньше рассчитанного $t = 3,24$. Следовательно, при $n = 5$ величина $t = 3,24$ дает большую вероятность, чем $0,95$.

Таким образом, для достижения доверительного интервала $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$ необходимо провести 5 параллельных определений. Так как $n < 8$ ($n = 5$), то можно считать, что данный метод вполне оправдан для достижения такой точности.

5. Массовую долю (%) CuO в минерале определили методом иодометрии и методом комплексонометрии. По первому методу получили результаты: 38,20; 38,00; 37,66. По второму 37,70; 37,65; 37,55. Значимо ли различаются результаты данных методов?

Вычисляем среднее значение для каждого метода:

$$\bar{c}_1 = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66}{3} = 37,95; \quad \bar{c}_2 = \frac{37,70 + 37,65 + 37,55}{3} = 37,63.$$

Рассчитываем дисперсии:

$$S_1^2 = \frac{(38,20 - 37,95)^2 + (38,00 - 37,95)^2 + (37,66 - 37,95)^2}{3 - 1} = 0,07453;$$

$$S_2^2 = \frac{(37,70 - 37,63)^2 + (37,65 - 37,63)^2 + (37,55 - 37,63)^2}{3 - 1} = 0,00583.$$

Проводим сравнение точности обоих методов, используя F -распределение:

$$F_{\text{экср}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,07453}{0,00583} = 12,78.$$

Полученное значение $F_{\text{экср}}$ сопоставляем с табличным (см. табл. 7.4) значением F -распределения при $P = 0,95$ и числах степеней свободы $f_1 = 2$ и $f_2 = 2$. Так как $F_{0,95; 2, 2} = 19,00 > F_{\text{экср}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо и, следовательно, методы обладают одинаковой точностью.

С помощью t -критерия оцениваем расхождение между $\bar{c}_1$ и $\bar{c}_2$. Среднее взвешенное двух дисперсий рассчитываем по формуле

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{2 \cdot 0,07453 + 2 \cdot 0,00583}{3 + 3 - 2} = 0,04018;$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{37,95 - 37,63}{\sqrt{0,04018}} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1,96.$$

Сопоставляем полученное значение $t_{\text{эксп}}$ с табличным $t_{0,95; 4} = 2,776$ (при $P = 0,95$ и $f = 3 + 3 - 2 = 4$). Так как $t_{\text{эксп}} < t_{0,95; 4}$, то различие между $\bar{c}_1$ и $\bar{c}_2$ незначимо. Следовательно, все результаты обоих методов отражают истинное содержание CuO в минерале. Поэтому данные анализа могут быть представлены в виде

$$\bar{c} \pm t_{P, f} S / \sqrt{n},$$

где $\bar{c}$ — среднее арифметическое из всех $n_1 + n_2$ результатов: $\bar{c} = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66 + 37,70 + 37,65 + 37,55}{6} = 37,79$; $S = 0,25$; $t_{P, f} = 2,571$.

Результат анализа: $(37,79 \pm 0,26) \%$.

6. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующее содержание CaO (%): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция. *Ответ:* 0,04.

7. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P = 0,95$). *Ответ:* 0,08; 0,08.

8. При определении сурьмы в сплаве титриметрическим методом получили следующие данные (%): 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P = 0,95$). *Ответ:* 0,04; 0,07.

9. При определении концентрации перманганата калия c ($1/5 \text{ KMnO}_4$) тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): а) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014; б) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013; в) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P = 0,95$). *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-4}$; $0,8 \cdot 10^{-4}$.

10. Содержание марганца в четырех образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): а) 21,34; 21,32; 21,31; 21,35; б) 34,45; 34,41; 34,42; 34,43; в) 50,17; 50,14; 50,13; 50,16; г) 65,57; 65,56; 65,59; 65,60. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания марганца. *Ответ:* 0,02.

11. При анализе топаза получили следующие данные о содержании в нем Al_2O_3 (%): 53,96; 54,15; 54,05; 54,08; 54,32. Установить, является ли последний результат грубой погрешностью? *Ответ:* Нет.

12. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установить, является ли последний результат грубой погрешностью. *Ответ:* Да.

13. При определении сульфат-иона гравиметрическим методом были получены следующие данные о содержании SO_3 (%): 15,51; 15,45; 15,48; 15,53; 16,21. Определить, является ли последний результат грубой погрешностью? *Ответ:* Да.

14. Имеется ли систематическая погрешность в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97% Pt, были получены следующие результаты Pt (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79. *Ответ:* нет.

15. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Среднее значение генеральной совокупности ($r = 50$) 37,02. Установить, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности. *Ответ:* различие значимо при $P = 0,95$.

16. Содержание азота в аммиачной селитре равно 34,90%. При анализе этой селитры были получены следующие результаты параллельных определений (%): 34,52; 34,72; 34,68; 34,64. Установить, существует ли значимое различие между выборочной средней и средней генеральной совокупности. *Ответ:* различие значимо при $P = 0,95$.

17. При анализе стали получили следующее содержание марганца: 48,35 и 48,00%. Установить, сколько параллельных проб необходимо для определения марганца с доверительным интервалом $\pm 0,48$? *Ответ:* 4 пробы.

18. Содержание Fe_2O_3 в руде определили перманганатометрическим методом и методом комплексонометрии. При этом получили следующие результаты (%): а) 60,12; 61,00; 61,25; б) 58,75; 58,90; 59,50. Существует ли статистически значимая разность между результатами анализа этими методами? *Ответ:* различие S незначимо; различие значимо для c .

Глава 8

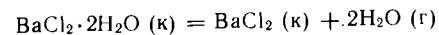
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

8.1. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Перед изучением этой главы рекомендуется повторить материал об осаждении и растворении малорастворимых соединений (см. гл. 5).

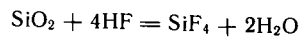
Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания SiO_2 часто используют реакцию с

фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий SiF_4 :



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

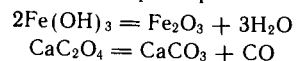
Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

! Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется формой осаждения.

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является BaSO_4 , при осаждении железа (III) — соответствующий гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

! Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют гравиметрической формой.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения. Нередко, однако, форма осаждения и гравиметрическая форма совпадают, как это видно на примере BaSO_4 .

8.2. ФОРМА ОСАЖДЕНИЯ

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок.

К форме осаждения предъявляются следующие основные требования: 1) осадок должен быть малорастворим, т. е. осаждение должно быть достаточно полным; 2) полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся.

Необходимо также, чтобы из формы осаждения легко получалась гравиметрическая форма.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако, основываясь на общетеоретических представлениях о свойствах растворов и осадков и опираясь на громадный практический опыт аналитической химии, можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осад-

ков оказывают следующие условия: 1) концентрация (количество) осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

8.2.1. Полнота осаждения

Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Путь, например, SO_4^{2-} осаждается ионами Ba^{2+} в виде BaSO_4 . Концентрация ионов SO_4^{2-} и Ba^{2+} в растворе над осадком будут определяться произведением растворимости:

$$\text{ПР}^0 = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как ПР — величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше, чем $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и, таким образом, не может изменить показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Это значение часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Найдем, при какой концентрации ионов Ba^{2+} сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаем равными 1. Численное значение $1,0 \cdot 10^{-4}$ характеризует равновесную концентрацию ионов Ba^{2+} в растворе после осаждения и не включает то количество вещества бария, которое было израсходовано на образование осадка.

ПР зависит от температуры. Эта зависимость выражается известным в химической термодинамике уравнением изобары реакции (2.12). Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т. е. $\Delta H > 0$, и, следовательно, $\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} > 0$, т. е. с

ростом температуры ПР растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Следует, однако, заметить, что при очень малых значениях ПР, какими, например, характеризуются гидроксиды железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

Таким образом, для достижения полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта: кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнения осадка вследствие соосаждения.

В практических условиях берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того, полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

8.2.2. Чистота осадка

Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов в гравиметрическом анализе. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, крупнокристаллические осадки легко фильтруются. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля. Таким образом, для получения чистых, легко фильтрующихся осадков необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации — мельчайших образований по размерам, сравнимых с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется большее число мелких кристаллов.

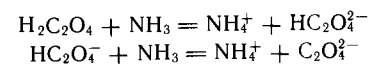
Скорость образования центров кристаллизации, а следовательно, и их число зависят от величины относительного пересыщения (ОП) раствора, которое выражается:

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S}, \quad (8.1)$$

где Q — концентрация осаждаемого компонента; S — его растворимость.

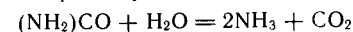
Чем больше относительное пересыщение, тем больше скорость образования центров кристаллизации и тем мельче будут образующиеся кристаллы. Для уменьшения числа центров кристаллизации в растворе в соответствии с формулой (8.1) необходимо уменьшить Q и увеличить S . По этой причине перед осаждением многих веществ раствор рекомендуется разбавить для уменьшения Q и нагреть для увеличения S , а также ввести электролит, чаще всего соли аммония, для увеличения S или с этой же целью подкислить раствор.

Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением рН раствора. Так, например, если в подкисленный раствор соли кальция ввести щавелевую кислоту, то никакого осадка не выпадает, так как концентрация оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в кислом растворе недостаточна для достижения ПР оксалата кальция. При добавлении в этот раствор аммиака кислотность уменьшится и концентрация $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов увеличится:

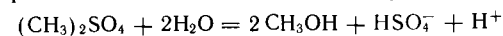


При некотором значении рН будет достигнуто произведение растворимости $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и начнется выпадение осадка. Так как в этих условиях растворимость соли довольно высока, относительное пересыщение будет небольшим и осадок будет крупнокристаллическим. В конце осаждения в раствор добавляют избыток аммиака и добиваются полноты осаждения.

Еще более эффективным приемом равномерного введения небольших концентраций осадителя является осаждение из гомогенного раствора (гомогенное осаждение), или метод возникающих реактивов. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуются:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



а фосфат — при гидролизе триметилсульфата.

Однако растворимость некоторых осадков бывает настолько

малой, что ее не удастся повысить до значений, которые могли бы привести к уменьшению числа центров кристаллизации в растворе. К таким соединениям относятся, например, гидроксиды алюминия, железа и др. Эти осадки не удастся получить в виде крупнокристаллических, и они всегда осаждаются как мелкокристаллические или аморфные. Легко фильтрующиеся аморфные осадки получают при сливании концентрированных растворов и последующем разбавлении раствора с осадком перед фильтрованием.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы адсорбции и окклюзии. Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем большее число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью.

На состояние и сдвиг адсорбционного равновесия влияют температура раствора и природа адсорбирующегося иона. При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.

Исследования показали, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, входящие в состав осадка. При адсорбции на ионном кристалле проявляются также некоторые другие закономерности. Из двух ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше, а при одинаковой концентрации и разных зарядах преимущественно адсорбируется ион с более высоким зарядом. Из ионов с одинаковыми зарядами и концентрациями в первую очередь адсорбируется ион, который образует наименее растворимое или наименее диссоциирующее соединение с ионами осадка. Например, для осаждения SO_4^{2-} берут BaCl_2 , а не $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, потому что нитрат бария менее растворим и менее диссоциирован, чем хлорид, и, кроме того, нитрат с сульфатом бария образует твердые растворы, а хлорид не образует. Последняя особенность, видимо, является решающей при выборе хлорида бария в качестве осадителя сульфат-ионов. Использование для этой цели $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ приводит к получению завышенных результатов.

Высказанные соображения показывают, что для получения чистых осадков осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя в присутствии аммонийных солей. Добавление солей аммония, как и других электролитов, предотвращает образование коллоидных растворов, но соли аммония предпочтительнее потому, что при последующем прокаливании осадка они образуют летучие продукты и, таким образом, их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

Для уменьшения загрязнения за счет соосаждения часто применяют настаивание; кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное

время, в течение которого в системе раствор — осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые старением осадка. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10...20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается, превращение осадка в устойчивую модификацию и т. д. При этом протекает также обменная адсорбция, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т. е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.

Некоторые осадки, однако, при настаивании загрязняются в результате процессов послеосаждения или последующего осаждения. Хорошо известно, например, что оксалат кальция, осажденный в присутствии ионов Mg^{2+} , при длительной выдержке загрязняется магнием, и поэтому осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ рекомендуется выдерживать перед фильтрованием не более одного часа после осаждения. Физико-химические причины послеосаждения не совсем ясны. Существенное значение имеет взаимодействие осадителя, адсорбированного на осадке, с ионами в растворе.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является переосаждение, или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается.

Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок, показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить IP), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т. д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в кон-

це процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

8.2.3. Промывание осадков

Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают декантацией, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее сливая. Промывание декантацией часто применяют при пересаживании. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и пересаживают, не забывая, разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

Действительно, если V_0 — объем маточного раствора, остающийся в осадке после фильтрования, а c^0 — концентрация загрязняющих примесей в этом растворе (г/мл), то общее содержание примесей будет $V_0 c^0$ (г). При промывании осадка на фильтре промывной жидкостью объемом V мл концентрация примесей уменьшается до $c_1 = \frac{V_0 c^0}{V_0 + V}$, после второго промывания она будет составлять $c_2 = \frac{V_0 c_1}{(V_0 + V)} = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^2 c^0$, а после n промываний $c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^n c^0$. Общее содержание примесей в растворе с осадком в конце промывания будет равно

$$m_n = V_0 c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V}\right)^n V_0 c^0.$$

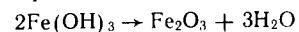
Если промывать пять раз, расходуя по 10 мл промывной жидкости на каждое промывание, то $V_0 = 1,0$ мл и $c^0 = 0,1$ г/мл, а содержание примесей в растворе с осадком после пятого промывания будет: $m_5 = \left(\frac{1 \cdot 1}{1 + 10}\right)^5 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-6}$ г. Если этот же объем промывной жидкости (50 мл) израсходовать за два раза, то $m_2 = \left(\frac{1}{1 + 25}\right)^2 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ г. Как видно, при пятикратном промывании содержание примесей в осадке оказывается примерно на два порядка меньше, чем при двукратном, хотя в обоих случаях расходовался один и тот же объем промывной жидкости.

Приведенные расчеты носят приближенный характер, так как в них не учитываются адсорбционное равновесие, действие капиллярных сил, затрудняющих просачивание промывной жидкости, и другие факторы. Однако основной вывод об эффективности многократных промывок малыми порциями жидкости остается справедливым и при самом строгом учете различных факторов.

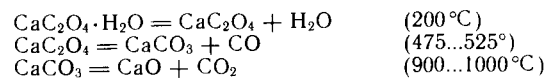
В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита. При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счет растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком. По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки — раствором соли аммония или другого подходящего электролита. В качестве промывной жидкости иногда применяют насыщенный раствор соединения, выделенного в осадок. Например, осадок $PbSO_4$ промывают насыщенным раствором этого соединения.

8.3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА

На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрования и промывания высушивают или прокаливают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму — соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму и указывает на полноту удаления летучих примесей — растворителя, адсорбированных солей аммония и т. д. Осадки, полученные в результате реакции с органическим осадителем (диметилглиоксимом, 8-оксихинолином и др.), обычно высушивают, осадки неорганических соединений, как правило, прокаливают. В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария. Осадок гидроксида железа переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



В зависимости от температуры прокаливания можно получить $CaCO_3$ или CaO или их смесь. Если в результате прокаливания будет получена смесь $CaCO_3 + CaO$ с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает главное требование к гра-

симметрической форме: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Лишь иногда, когда получаются осадки сложного состава, например типа солей гетерополикислот, это требование выполняется не вполне строго. В этих случаях приходится особенно тщательно соблюдать условия работы, изложенные в аналитических прописях, чтобы при осаждении и последующей обработке получить в качестве гравиметрической формы соединение ожидаемого эмпирического состава.

Гравиметрическая форма должна обладать также определенной химической устойчивостью в некотором достаточно широко интервале температур. Она должна получаться по возможности при сравнительно низкой температуре (400...500°C) и не изменяться при более высокой (700...800° до 1000°C), оставаться устойчивой на воздухе при обычной температуре, т. е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы.

Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса и содержание определяемого элемента в ней было возможно меньшим. Вполне понятно, что чем меньше содержание анализируемого элемента во взвешиваемом осадке, тем меньше будут сказываться погрешности взвешивания на результатах анализа.

8.4. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Если m — масса гравиметрической формы, например BaSO_4 , а в результате анализа требуется определить массу серы S , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу BaSO_4 как $M(\text{BaSO}_4)$, молярную массу S как $M(S)$. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{из } M(\text{BaSO}_4) \text{ г BaSO}_4 & \text{получается } M(S) \text{ г } S \\ \ll m(\text{BaSO}_4) \ll & & \ll & x \ll & S \end{array}$$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} \quad (8.2)$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют фактором пересчета, или гравиметрическим фактором (множителем), или просто фактором и обозначают буквой F . Следовательно,

$$F = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)}$$

и вместо (8.2) можно записать:

$$x = mF.$$

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учиты-

вать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

$$F = \frac{\nu_1 M(\text{определяемого вещества})}{\nu_2 M(\text{гравиметрической формы})} \quad (8.3)$$

Равенство этого числа атомов обеспечивают коэффициенты ν_1 и ν_2 соотношения (8.3). Например, при расчете содержания Mg по массе $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ фактор пересчета будет равен

$$F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)},$$

что легко получается из пропорции:

$$\frac{2M(\text{Mg})}{F} = \frac{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{1}$$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания Fe_3O_4 , если гравиметрической формой является Fe_2O_3 . В этом случае пропорция имеет вид

$$\frac{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{1} = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{F} \quad \left| F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \right|$$

Определяемое вещество может и не входить в состав гравиметрической формы. Например, содержание железа (III) в растворе сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ можно определить по массе осадка BaSO_4 , полученного из этого раствора. Один моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержит 2 моль Fe^{3+} и 3 моль SO_4^{2-} , поэтому фактор пересчета рассчитывается по следующей пропорции:

$$\frac{2M(\text{Fe})}{F} = \frac{3M(\text{BaSO}_4)}{1} \quad \left| F = \frac{2M(\text{Fe})}{3M(\text{BaSO}_4)} \right|$$

Численные значения факторов пересчета для большинства практически важных определений рассчитаны с высокой точностью и приведены в справочниках.

Гравиметрический анализ в области содержаний определяемого компонента нескольких десятых процента и больше характеризуется очень высокой точностью. Ориентировочную погрешность гравиметрического метода можно оценить с помощью формулы (7.9). В лабораторных работах по гравиметрическому методу обычно требуется определить массу вещества в пересчете на заданное соединение. Например, при анализе сульфата результат определения часто пересчитывают на содержание SO_3 по формуле

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4)F,$$

где $m(\text{SO}_3)$ — масса SO_3 ; $m(\text{BaSO}_4)$ — масса прокаленного осадка BaSO_4 , остающаяся постоянной при повторном прокаливании, F — фактор пересчета.

Для оценки возможной относительной погрешности анализа применяем формулу (7.9)

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_F}{F}\right)^2}, \quad (8.4)$$

где S_{SO_3} , S_{BaSO_4} и S_F — погрешности определения, соответственно, масс SO_3 , BaSO_4 и величины F .

Погрешность в значении фактора S_F бывает пренебрежимо мала и вторым слагаемым в подкоренном выражении уравнения (8.4) обычно пренебрегают. При этом условии уравнение (8.4) переходит в

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}. \quad (8.5)$$

Относительная погрешность определения массы SO_3 равна относительной погрешности определения массы BaSO_4 . Масса гравиметрической формы $m(\text{BaSO}_4)$ получается как разность двух взвешиваний на аналитических весах:

$$m(\text{BaSO}_4) = m_1 - m_2,$$

где m_1 — суммарная масса тигля и BaSO_4 ; m_2 — масса пустого тигля.

Погрешность взвешивания примерно одинакова в обоих случаях:

$$S_1 = S_2.$$

Тогда абсолютная погрешность определения массы BaSO_4 в соответствии с уравнением (7.9) будет равна:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \quad (8.6)$$

Прокаливание осадка до постоянной массы прекращают, когда два последовательных взвешивания различаются не более чем на $2 \cdot 10^{-4}$ г, что характеризует обычную погрешность взвешивания на аналитических весах. Принимаем $S_1 = S_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ г и по уравнению (8.6) вычисляем абсолютную погрешность определения массы BaSO_4 :

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Масса прокаленного осадка BaSO_4 составляет 0,2...0,4 г. Взяв для ориентировочного расчета $m_{\text{BaSO}_4} = 0,3$, определяем по уравнению (7.3) относительную погрешность анализа:

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{BaSO}_4)} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3} 100 = 0,10\%.$$

Определение сульфата нередко производят в аликвоте, т. е. в таком объеме раствора, для которого известно его отношение ко всему анализируемому веществу. Для отбора аликвоты анализируемый раствор помещают в мерную колбу, наполняют ее до метки водой и пипеткой отбирают определенную часть раствора (которую и называют аликвотой) для осаждения.

Если V_k — объем мерной колбы, V_n — объем пипетки, то

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4) F \frac{V_k}{V_n}.$$

Для расчета погрешности также используем формулу (7.9):

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_k}}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_n}}{V_n}\right)^2}. \quad (8.7)$$

Погрешностью за счет неточности в факторе пересчета F пренебрегаем.

Подставляем в уравнение (8.7) приближенные значения:

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 1,5 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,15\%.$$

Относительная погрешность анализа возросла за счет погрешностей в определении V_k и V_n .

В заводских и научно-исследовательских лабораториях нередко требуется определить серу в какой-либо пробе в пересчете на массовую долю (%) SO_3 . В ходе анализа серосодержащие соединения окисляют до SO_4^{2-} и осаждают в виде BaSO_4 , который затем взвешивают. Если осаждение BaSO_4 производится в аликвоте, результаты такого анализа могут быть рассчитаны по формуле

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m} F \frac{V_k}{V_n},$$

где m — масса пробы.

Погрешность рассчитывают по уравнению (7.9):

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} &= \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_k}}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_n}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{S_m}{m}\right)^2}; \\ \frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} &= \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{1}\right)^2} = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,15\%. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Увеличения погрешности не произошло, хотя в расчетной формуле появилось еще одно экспериментальное измерение массы. Точность взвешивания массы в 1 г на аналитических весах достаточно высока и не может привести к заметному увеличению суммарной погрешности результата анализа.

Уравнения (8.7) и (8.8) показывают, что погрешность рассматриваемого анализа зависит главным образом от относительной погрешности взвешивания прокаленного осадка и от относительной погрешности определения объема пипетки. Следовательно, реальное увеличение точности анализа можно добиться уменьшением именно этих погрешностей. В то же время следует отметить, что уменьшение погрешности в массе навески для анализа или объеме мерной колбы не приведет к сколь-либо замет-

ному уменьшению погрешности анализа. Таким образом, анализ вклада отдельных слагаемых уравнения (8.8) в общую погрешность позволяет наметить пути повышения точности анализа.

8.5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Количественные разделения методом осаждения основаны на различной растворимости соединений с одинаковым анионом или катионом. В принципе, количественные разделения могут быть осуществлены в двух вариантах. В одном из них создают такие концентрационные условия, при которых в осадок выпадает только определяемое соединение и выпадает полностью, а все остальные компоненты пробы остаются в растворе. Во втором варианте осаждают все элементы, кроме определяемого и так называемых не мешающих определению, присутствие которых не вызывает в дальнейшем каких-либо погрешностей анализа. Подавляющее большинство методов разделения основано на использовании первого варианта, т. е. осаждении определяемого компонента пробы.

Анионы или кислоты, осаждающие большую группу катионов, называют групповыми реактивами. Такими реактивами являются, например, гидроксид щелочного металла NaOH, сероводородная кислота H₂S и др. Последовательное применение групповых реактивов позволяет провести количественное разделение сложной смеси катионов на несколько аналитических групп. Применение групповых реактивов упрощает проведение анализа, позволяя разрабатывать универсальные схемы анализа, предусматривающие наличие в пробе самых различных комбинаций элементов. В то же время отсутствие осадка при действии группового реактива говорит об отсутствии в анализируемом растворе целой группы ионов.

Очень многие катионы образуют малорастворимые соединения с анионами слабых кислот или гидроксид-ионами, в связи с чем большое значение имеет контроль pH раствора и поддержание его постоянной величины. Так, например, создавая разные значения pH раствора, можно осаждают гидроксиды разных металлов, добываясь их количественного разделения. Этот прием получил название осаждения при контролируемом pH. Часто используют при количественных разделениях также процессы комплексообразования и осаждения органическими реактивами.

8.5.1. Разделение гидроксидов и солей слабых кислот

Разделение в виде гидроксидов основано на очень большой разнице в растворимости гидроксидов различных элементов. Из малорастворимых солей слабых кислот в практике аналитической химии для разделения очень часто применяют соли сероводородной кислоты (сульфиды).

Разделение гидроксидов. Типичным примером аналитической задачи этого рода является разделение трех- и двухзарядных катионов, например, отделение Fe³⁺ от Mg²⁺ в виде гидроксидов. При правильно выбранных условиях разделения железо (III) полностью должно быть в осадке, а магний — полностью в растворе.

Рассчитаем pH, при котором будет достигнута полнота осаждения Fe³⁺ в виде Fe(OH)₃. Критерием полноты осаждения будет [Fe³⁺] ≤ 10⁻⁶. Сначала из выражения

$$PP_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$$

найдем концентрацию OH⁻, при которой будет достигнута полнота осаждения:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{PP_{Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-11}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

и

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6.$$

Следовательно, для полноты осаждения Fe(OH)₃ необходимо поддерживать в растворе pH ≥ 3,6. Однако задача заключается не просто в количественном осаждении железа, а в отделении его от магния, присутствующего в растворе.

Магний будет оставаться в растворе до тех пор, пока не будет достигнуто произведение растворимости Mg(OH)₂, т. е. условием сохранения Mg²⁺ в растворе будет

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 < PP_{Mg(OH)_2}; \quad PP_{Mg(OH)_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$[OH^-] \leq \sqrt{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} \text{ моль/л или } [OH^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[Mg^{2+}]}} \text{ моль/л.}$$

Если в исходном растворе [Mg²⁺] = 0,1 моль/л, то условием невыпадения Mg(OH)₂ будет

$$[OH^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \text{ моль/л, } [OH^-] \leq 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

а если [Mg²⁺] = 1,0 · 10⁻² моль/л, то

$$[OH^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} \text{ моль/л, } [OH^-] \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

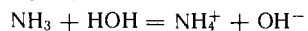
Концентрация ионов Mg²⁺ в растворе в условиях анализа редко превышает 0,1 моль/л, поэтому концентрацию [OH⁻] < 7,8 · 10⁻⁵ моль/л можно рассматривать как более или менее общее условие сохранения Mg²⁺ в растворе. Оно соответствует [H⁺] ≥ 1,0 · 10⁻¹⁴ / 7,8 · 10⁻⁵; [H⁺] ≥ 1,3 · 10⁻¹⁰ моль/л, или pH ≤ 9,9.

Это не противоречит условию полного осаждения Fe(OH)₃ (pH ≥ 3,6). Таким образом, если в растворе будет поддерживаться постоянное значение pH не меньшее, чем 3,6 и не большее, чем 9,9, то железо (III) полностью будет в осадке в виде Fe(OH)₃, а магний целиком останется в растворе. Это условие можно записать в виде формулы: 3,6 ≤ pH ≤ 9,9.

Выбранное значение pH практически поддерживают с помощью буферных растворов. При этом учитывается возможность взаимодействия компонентов анализируемой смеси с компонентами буферного раствора. Например, для разделения Fe³⁺

и Mg^{2+} ацетатный буфер нежелателен, поскольку Fe^{3+} образует довольно устойчивые ацетатные комплексы, присутствие которых осложняет разделение. Наиболее подходящим для этого разделения будет аммонийный буфер, так как железо (III) аммиачных комплексов не образует, а устойчивость комплексов магния (II) с аммиаком невелика и их образование даже улучшает разделение.

Состав буферного раствора, обеспечивающего разделение Fe^{3+} и Mg^{2+} , можно найти путем расчета равновесия в водном растворе аммиака в присутствии соли аммония:



Константа этого равновесия равна $1,76 \cdot 10^{-5}$:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{[\text{OH}^-]}.$$

Если в качестве оптимального значения pH при разделении Fe^{3+} и Mg^{2+} взять pH 7,0, то, очевидно, в этом растворе $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л и отношение концентраций компонентов буферного раствора составит:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = \sim 100,$$

т. е. концентрация солей аммония в буферном растворе должна превышать концентрацию аммиака примерно в 100 раз. Осуществлению этого условия благоприятствует осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из горячего раствора, так как при нагревании содержание аммиака в растворе уменьшается. Осаждение обычно проводят разбавленным раствором аммиака из кислых растворов, поэтому соли аммония образуются при добавлении первых же порций аммиака. Аммиак в анализируемый раствор добавляется до слабого запаха.

В аммиачном буферном растворе также происходит разделение многих других ионов Al^{3+} — Mg^{2+} ; Fe^{3+} — Cu^{2+} и т. д.

Разделение сульфидов. Различие в растворимости сульфидов составило экспериментальную основу аналитической классификации катионов, предложенной Н.А. Меншуткиным еще в 1871 г. Эта классификация не потеряла своего значения до настоящего времени и идея группового разделения элементов успешно используется при проведении полного химического анализа руд, минералов, горных пород, концентратов и различных продуктов технологической переработки в горнодобывающей промышленности, металлургии, гидроэлектрометаллургии и других отраслях промышленности и народного хозяйства.

Одной из важнейших операций такого анализа является

отделение сульфидов, растворимых в разбавленной соляной кислоте, от сульфидов, в ней нерастворимых. В разбавленной соляной кислоте растворимы сульфиды марганца, железа, цинка и некоторых других элементов. Наименьшее численное значение ПР среди сульфидов этой группы имеет ZnS ($\text{ПР}_{\text{ZnS}} = 2,5 \cdot 10^{-22}$). Нерастворимы в разбавленной соляной кислоте сульфиды кадмия, ртути, меди и других элементов. Наиболее растворимым сульфидом этой группы является CdS ($\text{ПР}_{\text{CdS}} = 1,6 \cdot 10^{-28}$). Разделение сульфидов на группы будет достигнуто, если наиболее растворимый из осаждаемых сульфидов (CdS) будет полностью в осадке, а наименее растворимый сульфид другой группы (ZnS) полностью останется в растворе.

Критерием полноты осаждения является величина остаточной концентрации иона $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, поэтому если в растворе будет $[\text{Cd}^{2+}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, то осаждение CdS и остальных сульфидов этой группы будет полным.

Найдем концентрацию сульфид-иона, отвечающую этому условию:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-28}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, условием полного осаждения сульфида кадмия будет

$$[\text{S}^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Чтобы осадок сульфида цинка не мог образоваться, произведение концентраций ионов S^{2-} и Zn^{2+} не должно превышать ПР_{ZnS} . Если для ориентировочных расчетов принять $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, для разделения сульфидов кадмия и цинка необходимо поддерживать концентрацию S^{2-} -ионов в пределах $2,5 \cdot 10^{-20} \gg [\text{S}^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22}$ моль/л. Практически это осуществляют путем поддержания соответствующей кислотности раствора при насыщении H_2S , которая может быть рассчитана следующим образом. Если $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ — доля S^{2-} -ионов в растворе, равная по уравнению (3.41)

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2},$$

а $c_{\text{H}_2\text{S}}^0$ — суммарная концентрация существующих в растворе всех форм $\text{H}_2\text{C} : c_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$, то по уравнению (3.35)

$$[\text{S}^{2-}] = \alpha_{\text{S}^{2-}} c_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} c_{\text{H}_2\text{S}}^0.$$

Отсюда

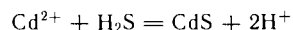
$$[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 = \frac{K_1 K_2 c_{\text{H}_2\text{S}}^0}{[\text{S}^{2-}]}.$$

Ориентировочная численная оценка показывает, что слагаемыми $K_1 [\text{H}^+]$ и $K_1 K_2$ можно пренебречь и рассчитать концентрацию ионов водорода по уравнению

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_{\text{H}_2\text{S}}^0}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{1,6 \cdot 10^{-22}}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{[\text{S}^{2-}]}}.$$

Величина $c_{\text{H}_2\text{S}}^0$ принята равной концентрации H_2S в насыщенном водном растворе (0,1 моль/л). Подставляем предельные концентрации S^{2-} . Для создания в растворе $[\text{S}^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22}$ требуется $[\text{H}^+] \leq \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-22}}}$ или $[\text{H}^+] \leq 4$ моль/л. Для обеспечения $[\text{S}^{2+}] \leq 2,5 \cdot 10^{-20}$ моль/л необходимо поддерживать кислотность $[\text{H}^+] \geq \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-20}}}$, т. е. $[\text{H}^+] \geq 0,3$ моль/л. Таким образом, условие разделения сульфидов становится эквивалентным условию поддержания концентрации ионов водорода в насыщенном растворе H_2S в пределах: $4,0 \geq [\text{H}^+] \geq 0,3$.

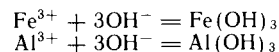
Если концентрация ионов водорода будет ниже, чем указано, начнется осаждение ZnS , поскольку будет достигнуто его произведение растворимости. Если кислотность будет выше, осаждение CdS будет неполным. Обычно перед насыщением раствора сероводородом устанавливают кислотность 0,3 М HCl . В ходе реакций осаждения кислотность раствора повышается, так как в растворе в результате взаимодействия появляются ионы водорода:



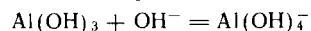
Поэтому к концу осаждения анализируемый раствор часто рекомендуют разбавить водой. Многолетний опыт химиков-аналитиков показывает, что при кислотности 0,3 М HCl достигается полное разделение анализируемых элементов в виде сульфидов. Кислотность 0,3 М HCl как оптимальная величина для разделения сульфидов была известна очень давно — еще до появления теории электролитической диссоциации. С созданием этой теории и экспериментальным определением соответствующих констант равновесия кислотность при осаждении сульфидов получила теоретическое обоснование.

8.5.2. Разделение с использованием комплексообразования

В этих методах разделения используется свойство малорастворимых соединений переходить в раствор под действием веществ, образующих координационные соединения с катионом или анионом осадка. Например, при действии NaOH на растворы соединений железа (III) и алюминия сначала образуются гидроксиды этих элементов:



Добавление избытка NaOH вызывает растворение гидроксида алюминия с образованием гидроксокомплексов:



и понижение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соответствии с правилом ПР, что приведет к разделению Fe^{3+} и Al^{3+} . Обычно стремятся к тому, чтобы анализируемый ион перешел в осадок, а мешающий образовал комплекс и остался в растворе.

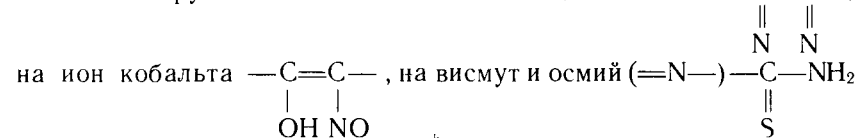
В силикатном и многих других типах анализа для отделения кальция от магния и определения кальция используют оксалат аммония или щавелевую кислоту. Малорастворимый оксалат кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет произведение растворимости $2,3 \times 10^{-9}$ и выпадает в осадок, а магний при избытке оксалат-иона образует комплекс $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ и остается в растворе. Введение в анализируемый раствор комплексообразующих добавок (комплексонов, оксикислот, аминов и т. д.) и регулирование pH позволяет в широких пределах изменять равновесные концентрации ионов и находить оптимальные концентрационные условия разделения самых различных их комбинаций.

8.5.3. Разделение с помощью органических реагентов

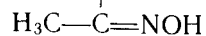
Органические реагенты, используемые для осаждения в неорганическом анализе, обладают более высокой селективностью по сравнению с неорганическими осадителями и имеют ряд других ценных аналитических свойств. Осадки неорганических ионов с органическими реагентами наиболее полно отвечают требованиям, которые предъявляются к форме осаждения и к гравиметрической форме. Растворимость соединений, полученных при взаимодействии органических реагентов с неорганическими ионами, очень мала и полнота осаждения, как правило, достигается уже при небольших избытках осадителя.

Осадки неорганических ионов с органическими соединениями характеризуются достаточной чистотой, почти все обладают кристаллической структурой, поэтому легко фильтруются, имеют стехиометрический состав и небольшой фактор пересчета. Удачное сочетание этих свойств обеспечило органическим реагентам широкое применение в гравиметрическом анализе.

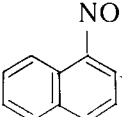
Уже первые опыты применения органических реактивов α -нитроз- β -нафтола М. А. Ильинским (1885), диметилглиоксима Л. А. Чугаевым (1905) показали чрезвычайную перспективность этого направления в аналитической химии. Актуальность теоретических и экспериментальных работ в этой области сохраняется до настоящего времени. Теория применения органических реактивов в аналитической химии обосновывает связь строения и свойств органической молекулы со свойствами ионов в растворе, формами их существования, электронной структурой, зарядом, радиусом и т. д. Установлено, что возможность взаимодействия иона с органическим реагентом зависит от наличия в молекуле органического соединения так называемых функциональных или характерных атомных групп на данный ион. Такой группой на ион никеля и палладия является $-\text{C}-\text{C}-$,



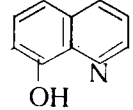
и т. д. На многие ионы известно несколько характерных групп. Классическим представителем органических реагентов в гравиметрическом анализе является диметилглиоксим $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{NOH}$



(реагент Чугаева). До настоящего времени диметилглиоксим сохранил большую аналитическую ценность как лучший осадитель никеля при анализе самых различных технических и природных объектов. Он используется также в фотометрическом и некоторых других методах анализа, но основное значение имеет его применение в гравиметрии. Важное практическое значение имеет

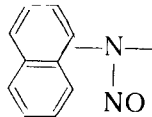
α -нитрозо- β -нафтол , количественно осаждающий

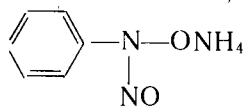
кобальт в присутствии никеля. Разнообразные применения в аналитической химии, в том числе в гравиметрическом анализе, имеет

8-оксихинолин  образующий малорастворимые,

соединения с десятками ионов. Ценными аналитическими свойствами обладает тетрафенилборат натрия $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, осаждающий ионы калия, аммония и некоторые другие. Можно назвать также купферон, антраниловую кислоту, арсеновые кислоты, диантипирилметан и многие другие органические реагенты, эффективно используемые в гравиметрическом анализе.

Важной особенностью органических реагентов является возможность конструирования различных молекул-аналогов на основе характерной атомной группировки. Меняя или вводя новые заместители в молекулу, можно повышать селективность, чувствительность, изменять растворимость и другие аналитические свойства реагента. Например, осаджение неокупфероном

 железа, титана, урана и других элементов происходит с большей полнотой, чем осаджение этих элементов куп-

фероном: 

На образование соединений с органическими реагентами существенное влияние оказывает pH раствора, так как в ходе таких реакций обычно происходит выделение ионов водорода в результате диссоциации протона карбоксильной, гидроксильной или другой протонсодержащей группы органического реагента. Например:



В зависимости от pH раствора 8-оксихинолин осажда

ет разные элементы:

pH	3...12	3...14	4...7	4...10	5...10	5...13	5...14	8...13
Осаждаемый элемент	Fe(III)	Cu(II)	Mo(VI)	Al(III)	Ti(IV)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)

Например, для отделения алюминия от магния с помощью 8-оксихинолина осаджение Al(III) проводят в слабокислой среде ацетатного буфера, в которой Mg(II) оксихинолином не осаждается. После отделения алюминия раствор нейтрализуют аммиаком и осаждают оксихинолинат магния.

Общее число органических реагентов, применяемых для осаджения неорганических ионов, насчитывает несколько тысяч, и это количество непрерывно увеличивается вследствие непрекращающихся поисков чувствительных и специфичных осадителей на каждый ион.

8.5.4. Осаждение с коллектором

Если концентрация анализируемого компонента в растворе очень мала, нередко используется метод осажде н и я с к о л л е к т о р о м, или носителем. Осаждение с коллектором основано на использовании явления соосаждения, когда микрокомпонент выделяется из раствора вместе с осадком специально введенного вещества-коллектора (носителя). В качестве коллектора применяют гидроксиды, сульфиды, фосфаты, сульфаты и другие малорастворимые соединения.

После осаджения на коллекторе осадок можно растворить в небольшом объеме кислоты или другого подходящего растворителя и количественно определить содержание микрокомпонента, концентрация которого увеличится во столько раз, во сколько первоначальный объем анализируемого раствора больше объема, полученного при растворении осадка. Практически увеличение концентрации микрокомпонента происходит на 2—3 порядка, а иногда и больше. Например, при определении малых содержаний свинца в качестве коллектора применяют фосфат кальция. К анализируемому раствору добавляют соль кальция и осаждают фосфатом. Вместе с осаджением кальция происходит соосаждение свинца. Осадок фосфатов растворяют в кислоте и определяют свинец спектрофотометрически или полярографически. Следы многих металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др.) количественно соосаждаются с гидроксидом железа (III), следы цинка — с сульфидом кадмия, титана — с гидроксидом алюминия и т. д. Осаждение с коллекто-

ром обычно применяется для определения микропримесей с массовыми долями порядка $10^{-4} \dots 10^{-5} \%$. Соосаждение используется также в технологии, например, при получении радия, сульфат которого соосаждается с сульфатом бария.

Очень эффективно применение в анализе органических соосаждителей, обладающих более высокой селективностью, чем неорганические, и способностью выделять примеси из раствора с концентрацией порядка $10^{-10} \dots 10^{-12}$ моль/л.

8.6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Гравиметрический анализ — один из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения почти любого элемента. В большей части гравиметрических методик используется прямое определение, когда из анализируемой смеси выделяется интересующий компонент, который взвешивается в виде индивидуального соединения. Часть элементов периодической системы (например, соединения щелочных металлов и некоторые другие) нередко анализируется по косвенным методикам. В этом случае сначала выделяют два определенных компонента, переводят их в гравиметрическую форму и взвешивают. Затем одно из соединений или оба переводят в другую гравиметрическую форму и снова взвешивают. Содержание каждого компонента определяют путем несложных расчетов.

Определение воды. Знание влажности пробы необходимо для точного расчета результатов анализа и содержания других компонентов. Помимо этого вода входит в состав многих соединений в определенных стехиометрических отношениях (в кристаллогидратах). Для определения воды разработаны прямые и косвенные методы.

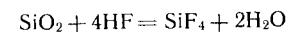
В косвенных методах воду определяют по уменьшению массы пробы при обезвоживании нагреванием или путем выдерживания в эксикаторе с энергичным водоотнимающим веществом (P_2O_5 , конц. H_2SO_4 и др.). Метод дает правильные результаты, если при этом в пробе не происходит никаких других процессов, кроме удаления воды, т. е. проба не содержит других летучих веществ.

Для определения влажности пробу обычно выдерживают при температуре 105 или 110°C до постоянной массы. Стехиометрическая или кристаллизационная вода при этом удаляется не всегда, а обезвоживание некоторых веществ, например гидроксидов железа, алюминия и др., требует уже значительно более высокой температуры (700...800°C и выше). При определении влажности органических веществ часто используется нагревание в вакууме при температуре ниже 100°C.

В прямых методах определения воды водяные пары поглощаются осушителем — специальным веществом, энергично поглощающим влагу ($CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ и др.). Содержание воды опре-

деляется по увеличению массы осушителя, конечно, если он не поглощает других веществ, кроме воды.

Определение кремниевой кислоты. Кремниевая кислота или ее соли входят в состав многих горных пород, руд и других объектов. При обработке горных пород или минералов кислотой в осадке остается кремниевая кислота с переменным содержанием воды. Если анализ начинается со сплавления пробы, гидратированная кремниевая кислота образуется при кислотном выщелачивании плава. Большинство элементов при такой обработке образует растворимые соединения и легко отделяется от осадка фильтрованием. Однако разделение может быть неполным, так как гидратированная кремниевая кислота может частично проходить через фильтр в виде коллоидного раствора. Поэтому перед фильтрованием осадок кремниевой кислоты стремятся полностью дегидратировать выпариванием с соляной кислотой. При прокаливании кремниевая кислота переходит в безводный SiO_2 , который является гравиметрической формой. По его массе часто рассчитывают результат анализа. Гидратированный диоксид кремния $SiO_2 \cdot nH_2O$ является отличным адсорбентом, поэтому осадок SiO_2 оказывается загрязненным адсорбированными примесями. Истинное содержание диоксида кремния определяют путем обработки осадка фтороводородной кислотой при нагревании, в результате чего образуется летучий SiF_4 :



Убыль в массе после обработки осадка фтороводородной кислотой равна содержанию SiO_2 в пробе.

Определение железа и алюминия. При анализе силикатов, известняков, некоторых руд и других горных пород эти элементы часто определяют гравиметрическим методом в смеси с титаном, марганцем и фосфатом как сумму так называемых полуторных оксидов. Обычно после отделения кремниевой кислоты в кислотном растворе проводят осаждение сульфидов (меди и других элементов) и в фильтрате после удаления сероводорода осаждают сумму полуторных оксидов аммиаком в аммиачном буферном растворе. Осадок гидроксидов промывают декантацией и переосаждают, после чего фильтруют, промывают и прокалывают. Прокаленный осадок содержит оксиды Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 . Иногда анализ на этом заканчивается, так как бывает достаточным определить только сумму оксидов и не требуется устанавливать содержание каждого компонента. При необходимости более детального анализа прокаленный осадок сплавляют с пиросульфатом калия для перевода оксидов в растворимые сульфаты и после растворения плава определяют в растворе отдельные компоненты — железо титриметрическим или гравиметрическим методом, титан и марганец — фотометрическим и фосфор — гравиметрическим (марганец и фосфор анализируются обычно из отдельной навески). Содержание алюминия рассчитывают по разности. Прямое гравиметрическое определение же-

леза в сумме полуторных оксидов основано на восстановлении Fe (III) сероводородом до Fe (II) и осаждении FeS в аммиачной среде в присутствии винной кислоты как маскирующего агента. Осадок FeS растворяют в HCl, окисляют при нагревании азотной кислотой и осаждают гидроксид железа (III) аммиаком. Анализ заканчивают взвешиванием прокаленного Fe₂O₃.

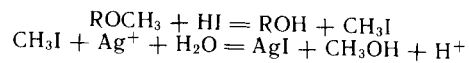
Определение калия и натрия. Гравиметрическое определение щелочных металлов относится к сравнительно сложным анализам главным образом из-за большой растворимости солей этих металлов. Калий и натрий могут быть определены один в присутствии другого, но нередко применяется и косвенный анализ: определяют сумму хлоридов или сульфатов этих металлов, затем содержание одного из них устанавливают экспериментально, а содержание другого рассчитывают по разности. Иногда используют метод определения суммарной массы хлоридов калия и натрия, а затем после обработки H₂SO₄ — суммарной массы их сульфатов. Если m_1 — масса хлоридов, m_2 — масса сульфатов, а w — массовая доля (%) KCl в осадке хлоридов, то

$$\frac{m_1 w M(K_2SO_4)}{100 \cdot 2M(KCl)} + \frac{m_1 (100 - w) M(Na_2SO_4)}{100 \cdot 2M(NaCl)} = m_2,$$

откуда легко рассчитывается w .

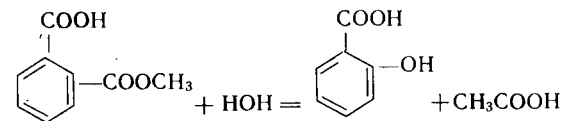
Калий в присутствии натрия может быть осажден в виде K₂PtCl₆ или KClO₄. В настоящее время соединения платины для этой цели почти не применяют в связи с их большой стоимостью. Растворимость перхлората калия в воде резко уменьшается в присутствии органических жидкостей. На практике часто используют осаждение KClO₄ в присутствии смеси равных частей *n*-бутилового спирта и этилацетата. Гравиметрической формой является KClO₄, высушенный при 350°C. Натрий в присутствии калия осаждается цинкуранилацетатом как тройной ацетат состава CH₃COONa · (CH₃COO)₂Zn · 3(CH₃COO)₂UO₂ и это же соединение в виде воздушно-сухого осадка является гравиметрической формой.

Определение органических соединений. В гравиметрическом анализе органических соединений используется способность некоторых реагентов вступать во взаимодействие с функциональными группами (карбонильной, азо-, сульфо- и т. д.). Таким образом становится возможным анализировать целый класс веществ, имеющих данную атомную группу. Например, соединения, содержащие метоксигруппу, определяются по схеме:

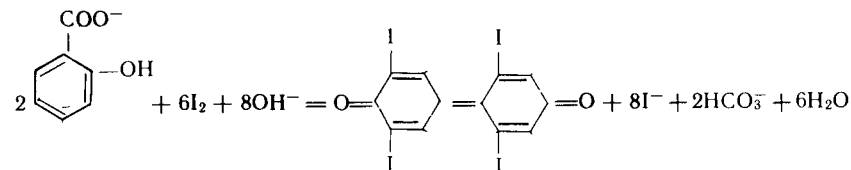


Результат анализа рассчитывается по массе гравиметрической формы AgI.

При анализе ацетилсалициловой кислоты (аспирина) сначала проводят реакцию взаимодействия с водой:



Образующуюся салициловую кислоту иодируют в растворе Na₂CO₃:



Осадок тетраиодфениленхинона высушивают и взвешивают.

В последнее время успешно развивается гравиметрический анализ органических соединений.

8.7. ОБЩАЯ ОЦЕНКА МЕТОДА

Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,1...0,2%. При анализе пробы сложного состава погрешность возрастает до нескольких процентов за счет несовершенства методов разделения и выделения анализируемого компонента. К числу достоинств гравиметрического метода относится также отсутствие каких-либо стандартизаций или градуировок по стандартным образцам, необходимых почти в любом другом аналитическом методе. Для расчета результатов гравиметрического анализа требуется знание лишь молярных масс и стехиометрических соотношений.

Селективность гравиметрического анализа невысока в связи с отсутствием соответствующих реагентов на большинство ионов. Одним из наиболее селективных является гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксима, но такие примеры единичны и гравиметрические методы, как правило, требуют предварительного химического разделения с целью выделения анализируемого компонента.

Существенным недостатком гравиметрического метода является длительность определений. Это практически исключает применение гравиметрического анализа, например, для текущего технологического контроля производства и там, где быстрота выполнения анализа имеет решающее значение.

Чаще всего гравиметрический метод применяют для определения основных компонентов пробы, когда на выполнение анализа отводится несколько часов или десятков часов, для анализа эталонов, используемых в других методах, в арбитражном анализе, для установления состава минералов, различных ве-

ществ, включая впервые синтезированные, состава различных композиций и т. д. Практическое применение гравиметрического метода остается очень широким.

?

Вопросы

1. При определении алюминия массой 0,01 г один студент использовал гравиметрический метод, основанный на осаждении аммиаком, другой — метод, основанный на осаждении оксихинолином. В каком случае можно ожидать более точный результат?

2. Какой из методов наиболее пригоден для гравиметрического определения никеля: метод, основанный на осаждении гидроксида, или метод, основанный на осаждении диметилглиоксимата никеля?

3. Как влияют на полноту осаждения BaSO_4 температура раствора, количество осадителя, присутствие посторонних электролитов?

4. Почему осаждение диметилсульфатом $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ приводит к образованию более чистого крупнокристаллического осадка BaSO_4 по сравнению с осадком, полученным при осаждении серной кислотой?

5. Какие преимущества имеет гомогенный осадитель $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ по сравнению с аммиаком при осаждении гидроксида железа (III)?

6. Будет ли результат определения сульфата по обычной гравиметрической методике завышен, занижен или правилен в следующих случаях: а) в маточном растворе присутствует избыточное количество кислоты; б) при осаждении BaSO_4 в растворе присутствовал избыток нитрат-ионов; в) в анализируемом растворе присутствовали ионы железа (III); г) при сжигании фильтра с осадком BaSO_4 температура была слишком высока (выше 1000°C)?

7. Определение кальция в присутствии магния провели по обычной гравиметрической методике: осадил $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, взвесили CaSO_4 . Будет ли результат завышен, занижен или правилен, если: а) после осаждения раствор был слишком кислым; б) после осаждения раствор был щелочным; в) вместо $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в качестве осадителя использовали $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; г) осадок промыли на фильтре чистой водой вместо раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?

8. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в начале осаждения: а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 , б) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ?

9. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка при добавлении избытка осадителя после осаждения: а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 ?

10. Какую соль бария — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 , BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ — целесообразно использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка BaSO_4 ?

11. Какое соединение — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — целесообразно использовать при осаждении оксалата кальция?

12. Будет ли результат определения железа правильным, если: а) осаждение аммиаком выполнить из разбавленного раствора при комнатной температуре; б) осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оставить выстаиваться с маточным раствором; в) осаждение выполнить в присутствии фторид-ионов F^- или Al^{3+} -ионов; г) осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промыть чистой водой?

13. В каком случае потери при промывании осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будут наименьшими: а) осадок промыли водой; б) раствором NH_4NO_3 ; в) раствором NH_4NO_3 с NH_3 ?



Задачи

1. Вычислить интервал значений pH раствора, в котором обеспечивается количественное разделение ионов путем осаждения гидроксидов: а) Fe^{3+} от Mg^{2+} ; б) Al^{3+} от Mg^{2+} ?

2. Вычислить фактор пересчета для определения NH_3 , если после осаждения его в виде $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ получена гравиметрическая форма Pt.

1 моль Pt образуется из 1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, на образование которого идут 2 моль NH_3 . Фактор пересчета равен:

$$F = \frac{2M(\text{NH}_3)}{M(\text{Pt})} = \frac{2 \cdot 17,0304}{195,09} = 0,1746.$$

3. Рассчитать массу силикатной породы, содержащей около 5% CaO , которая необходима для получения 0,3 г CaSO_4 .

Фактор пересчета

$$F = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)}.$$

Для получения 0,3 г CaSO_4 следует взять CaO :

$$x = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)} \cdot 0,3.$$

Зная содержание CaO в анализируемом веществе ($w\%$), рассчитываем массу m для аналитического определения:

$$m = \frac{x \cdot 100}{w} = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)} \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{w} = F \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{w}.$$

Масса силикатной породы равна:

$$m = \frac{56,08}{136,14} \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{5} = 2,5 \text{ г}.$$

4. Какой объем 2%-ного раствора AgNO_3 потребуется для осаждения хлорида из навески $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4382 г?

Вычисления выполняются приближенно, поэтому числа, используемые для расчета, следует округлить. Массу AgNO_3 (x) вычисляем на основании закона эквивалентов:

$$x = m \frac{M(\text{AgNO}_3)}{M(1/2\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})},$$

где m — масса $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $x = 0,44 \cdot \frac{170}{110} = 0,68$ г AgNO_3 .

Вычисляем объем 2%-ного раствора AgNO_3 , в котором содержится рассчитанная масса (0,68 г) AgNO_3 . Плотность 2%-ного раствора AgNO_3 близка к единице. Поэтому можно записать пропорцию:

в 100 г (мл) раствора содержится 2 г AgNO_3
 » x г » » » 0,68 г AgNO_3

$$x = \frac{0,68 \cdot 100}{2} = 34 \text{ мл.}$$

5. Вычислить потерю массы и относительную погрешность за счет растворимости осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если к 20 мл 0,1 М CaCl_2 добавили: а) эквивалентное количество 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) полуторный избыток 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

а) Масса осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,12$ г/моль), образующегося при осаждении, равна: $\frac{0,1 \cdot 20}{1000} \cdot 146,12 = 0,2922$ г. Объем раствора после добавления эквивалентного количества осадителя равен: $20 + 20 = 40$ мл; $\text{IP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Обозначим $[\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x$ моль/л;

$$\text{IP} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2; x = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,80 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Потери массы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за счет растворимости в 40 мл раствора составляют:

$$\frac{4,80 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 146,12}{1000} = 2,806 \cdot 10^{-4} \text{ г } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

или

$$\frac{2,806 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,2922} = 0,096 \approx 0,1 \%$$

б) Объем раствора равен: $20 + 20 \cdot 1,5 = 50$ мл. Избыток осадителя составляет 10 мл. Вычислим $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ в полученном растворе: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 10}{50} = 0,02$ моль/л. Обозначим через x растворимость $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тогда $[\text{Ca}^{2+}] = x$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,02 + x$. Исходя из численного значения ИР, запишем: $[\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot (0,02 + x) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Так как $x \ll 0,02$, то $0,02 + x \approx 0,02$. Следовательно, $x \cdot 0,02 = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Отсюда $x = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 1,15 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Растворимость $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равна $1,15 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Потери за счет растворимости в 50 мл составляют:

$$\frac{1,15 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 146,12}{1000} = 8,40 \cdot 10^{-7} \text{ г } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

или

$$\frac{8,40 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{0,2922} = 2,9 \cdot 10^{-4} \%$$

6. Из навески каменного угля массой 2,6248 г после соответствующей обработки получили 0,3248 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) серы в каменном угле. Пересчитать массовую долю (%) на сухое вещество, если содержание влаги в образце 2,58 %.

Фактор перерасчета $F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$. Если m — масса гравиметрической формы BaSO_4 , то масса x серы равна:

$$x = Fm = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} m.$$

Если в m_1 г образца содержится x г S, то массовая доля (%) серы равна:

$$\omega = \frac{x}{m_1} \cdot 100 = Fm \frac{100}{m_1},$$

$$\omega = \frac{32,06}{233,39} \cdot 0,3248 \cdot \frac{100}{2,6448} = 1,70 \%$$

Зная массовую долю (%) S и влажность материала $\omega(\text{H}_2\text{O})$ %, найдем массовую долю серы в сухом веществе:

$$\omega' = \frac{\omega \cdot 100}{100 - \omega(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,70 \cdot 100}{100 - 2,58} = 1,75 \%$$

7. При определении оксидов щелочных металлов из образца силикатной породы массой 1,2505 г выделили смесь NaCl и KCl массой 0,1500 г. После обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты Na_2SO_4 и K_2SO_4 массой 0,1800 г. Вычислить массовую долю (%) Na_2O и K_2O в силикатной породе.

Обозначим через x содержание (%) Na_2O в образце, через y (%) содержание K_2O . Для расчета массы NaCl и KCl используем факторы пересчета:

$$F_1 = \frac{2M(\text{NaCl})}{M(\text{Na}_2\text{O})} \text{ и } F_2 = \frac{2M(\text{KCl})}{M(\text{K}_2\text{O})}.$$

Масса хлоридов равна:

$$\frac{1,2505x}{100} \cdot \frac{2 \cdot 58,443}{61,9789} + \frac{1,2505y}{100} \cdot \frac{2 \cdot 74,551}{94,196} = 0,1500 \text{ г.}$$

Для расчета массы сульфатов используем факторы пересчета:

$$F = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{O})} \text{ и } F = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{M(\text{K}_2\text{O})}.$$

Масса сульфатов равна:

$$\frac{1,2505x}{100} \cdot \frac{142,04}{61,9789} + \frac{1,2505y}{100} \cdot \frac{174,25}{94,196} = 0,1800 \text{ г.}$$

Решая полученные уравнения, находим:

$$x = 4,28 \%$$

$$y = 2,48 \%$$

8. Вычислить фактор пересчета (гравиметрический фактор) в следующих примерах:

Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма
1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	BaSO_4	7	H_3PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
2	Ba	BaSO_4	8	P_2O_5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
3	Al	Al_2O_3			
4	Na_2O	NaCl			
5	Na	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9	Pb_3O_4	PbSO_4
			10	Fe_2O_3	Fe_2O_3
			11	K_2O	K_2PtCl_6
6	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaO	12	Ag_2O	AgCl

Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Вариант	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма
13	MoO ₃	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃	19	C ₇ H ₅ NO ₃ S сахарин	BaSO ₄
14	K	K ₂ SO ₄	20	CH ₃ OP(OH) ₂ O	CH ₃ OPO ₂ Ba O
15	C ₂ HCl ₃ трихлорэтилен	AgCl			
16	C ₆ H ₅ · CH ₂ Br бромистый бензил	AgBr	21	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ кофеин	(C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)HbI ₄
17	(C ₆ H ₅) ₂ SO дифенилсульфоксид	BaSO ₄			
18	Zn(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂ уидециленат	Zn ₂ P ₂ O ₇			

Ответ: 1) 0,3387; 2) 0,5884; 3) 0,5293; 4) 0,5303; 5) 0,01495; 6) 1,8437; 7) 0,8806; 8) 0,03782; 9) 0,7535; 10) 0,9666; 11) 0,1938; 12) 0,8084; 13) 0,9205; 14) 0,4488; 15) 0,3056; 16) 0,9109; 17) 0,8667; 18) 2,8350; 19) 0,7849; 20) 0,3746; 21) 0,2130.

9. Вычислить фактор пересчета (гравиметрический фактор) для вычисления массы вещества, определяемого по схеме, указанной в таблице:

Вариант	Определяемое вещество	Схема анализа
1	As	As → As ₂ S ₃ → SO ₄ ²⁻ → BaSO ₄
2	CaC ₂	CaC ₂ → H ₂ C ₂ → Ag ₂ C ₂ → AgCl
3	S	S → H ₂ S → CdS → CuS → CuO
4	HF	HF → CaF ₂ → CaSO ₄
5	C ₁₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ Cl ₂ хлоромитин	C ₁₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ Cl ₂ → NaCl → AgCl

Ответ: 1) 0,2140; 2) 0,2236; 3) 0,4030; 4) 0,2939; 5) 1,1273.

10. Навеску пирита массой 0,56 г, содержащего около 30 % серы, растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Какую аликвоту полученного раствора следует взять на анализ, чтобы получить 0,3 г сульфата бария? Ответ: 50,0 мл.

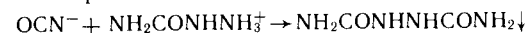
11. Какую массу Fe₃O₄ следует взять для получения 0,2 г Fe₂O₃? Ответ: 0,19 г.

12. Навеску фосфорита, содержащего около 20 % P₂O₅, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и из аликвоты 20,0 мл получили 0,3 г Mg₂P₂O₇. Рассчитать навеску фосфорита. Ответ: 4,80 г.

13. Навеску цемента массой 0,65 г, содержащего около 30 % MgO, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Какую аликвоту полученного раствора следует взять на анализ,

чтобы получить 0,3 г оксихинолината магния Mg(C₉H₆OH)₂? Ответ: 20,0 мл.

14. Какую массу гербицида, содержащего около 7 % KOCN, следует взять для анализа, чтобы после осаждения цианата сеникарбазидом по реакции



получить 0,25 г осадка (NH₂CONH)₂? Ответ: 2,5 г.

15. Какую массу вещества, содержащего около 20 % NaCl и 30 % KCl, следует взять для получения 0,5 г AgCl? Ответ: 0,47 г.

16. Какую массу вещества, содержащего около 1 % K₂SO₄ и 3 % KCl, следует взять для получения 0,2 г осадка KClO₄? Ответ: 2,8 г.

17. Какой объем 0,5 М Na₂HPO₄ потребуется для осаждения магния в виде MgNH₄PO₄ из 0,5 г сплава, содержащего 90 % Mg при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ? Ответ: 37,0 мл.

18. Какой объем 5 %-ного раствора NH₃ потребуется для осаждения полуторных оксидов из навески массой 1,5 г силикатной породы, содержащей около 14 % Al₂O₃ и 6 % Fe₂O₃, при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ? Ответ: 5,5 мл.

19. Какой объем соляной кислоты (ρ = 1,17 г/см³) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22 % Ag, при использовании полуторного количества осадителя? Ответ: 0,56 мл.

20. Какой объем 5 %-ного раствора оксихинолина C₉H₆NOH (ρ = 1,07 г/см³) потребуется для осаждения магния из 20 мл раствора, полученного при растворении 5,0 г доломита CaCO₃ · MgCO₃ в 200 мл соляной кислоты, если добавлять полуторное количество оксихинолина? Ответ: 22,1 мл.

21. Для определения серы навеску массой 2,0 г руды, содержащей около 20 % S, сплавляют с Na₂O₂ и плав растворяют в 200 мл воды. Какой объем 0,25 М BaCl₂ потребуется для осаждения серы в виде BaSO₄ из 20 мл полученного раствора при полуторном количестве осадителя? Ответ: 7,5 мл.

22. Какой объем H₂SO₄ (ρ = 1,24 г/см³) потребуется для превращения 0,35 г CaO в CaSO₄? Ответ: 1,5 мл.

23. Какой объем 3 %-ного раствора NaB(C₆H₅)₄ (ρ = 1 г/см³) необходим для осаждения тетрафенилборатов калия и аммония из раствора, содержащего 0,1 г K₂SO₄ и 0,05 г (NH₄)₂SO₄, при стехиометрическом соотношении реагентов? Ответ: 21,7 мл.

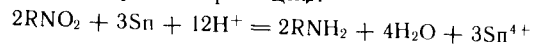
24. Какую массу тиомочевин (NH₂)₂CS следует добавить к раствору, содержащему 0,12 г иридия, для осаждения Ir₂S₃ десятикратным количеством осадителя? Ответ: 0,71 г.

25. Какая масса диметилсульфата (CH₃O)₂SO₂ необходима для осаждения бария из раствора, содержащего 0,2 г BaCl · 2H₂O, при трехкратном количестве осадителя? Ответ: 0,31 г.

26. Какая масса триметилфосфата $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ необходима для осаждения ZnNH_4PO_4 из раствора 0,5 г сплава, содержащего около 80 % Zn, при трехкратном количестве осадителя? *Ответ:* 2,6 г.
27. Вычислить потери PbSO_4 (г и %) за счет растворимости осадка, если к 20 мл 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавлен полутонный избыток 0,1 М H_2SO_4 . *Ответ:* $1,21 \cdot 10^{-5}$ г; $2,00 \cdot 10^{-3}\%$.
28. Вычислить потери Ca (г и %) за счет растворимости осадка оксалата кальция, если к 20 мл раствора, содержащего 0,1 г кальция, прибавили 35 мл 0,25 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. *Ответ:* $4,46 \cdot 10^{-8}$ г; $4,46 \cdot 10^{-5}\%$.
29. Вычислить потери CaCO_3 при промывании 0,3 г осадка 250 мл воды? Каковы потери (%) вследствие растворимости CaCO_3 ? *Ответ:* $1,54 \cdot 10^{-3}$ г; 0,51 %.
30. Вычислить потери кальция за счет растворимости осадка оксалата кальция при промывании его 300 мл 1,5 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$? *Ответ:* $2,62 \cdot 10^{-7}$ г.
31. Какой объем воды потребуется для промывания осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5 г, чтобы потери за счет растворимости не превышали 0,05 %? *Ответ:* 16,2 мл.
32. Какой объем 25 %-ного раствора NH_3 нужно добавить к 150 мл промывной жидкости, чтобы при промывании осадка MgNH_4PO_4 потери за счет растворимости составили не более 0,0001 г MgO ? *Ответ:* 0,53 мл.
33. Вычислить массовую долю (%) FeO в образце технического железного купороса, если из навески 0,9200 г в результате анализа получили 0,2545 г Fe_2O_3 ? Вычислить массовую долю (%) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в исследуемом образце. *Ответ:* 24,89 %; 96,32 %.
34. Навеску алюмокалиевых квасцов массой 2,671 г растворили в 200,0 мл воды и из 20,0 мл раствора получили 0,2680 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) алюминия в препарате. *Ответ:* 5,80 %.
35. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,0809 г Al_2O_3 . Вычислить массовую долю (%) Na_3AlF_6 в криолите. *Ответ:* 73,62 %.
36. Из навески сплава массой 2,700 г получили 0,2004 г Al_2O_3 и 0,0518 г SiO_2 . Вычислить массовые доли (%) Al и Si в сплаве. *Ответ:* 3,93 %; 0,90 %.
37. Вычислить массовую долю (%) Co в сплаве, если из образца массой 0,2100 г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок массой 0,1012 г Co_3O_4 . *Ответ:* 35,38 %.
38. Вычислить массовую долю (%) Ag в сплаве, если из навески сплава массой 0,2466 г после соответствующей обработки получили 0,2675 г AgCl . *Ответ:* 81,64 %.
39. Из навески цемента массой 1,500 г получили 0,2105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю (%) MgO в цементе. *Ответ:* 5,08 %.

40. Из навески карналлита массой 0,5000 г после растворения, осаждения K_2PtCl_6 и восстановления платины получили 0,1308 г Pt. Вычислить массовую долю (%) KCl в карналлите. Пересчитать это содержание на K_2O . *Ответ:* 19,99 %; 12,63 %.
41. Из навески алюминиевого сплава массой 5,000 г получили 0,5022 г $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$, 0,1255 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,0560 г SnO_2 . Вычислить массовые доли (%) Zn, Mg и Sn в сплаве. *Ответ:* 1,32 %; 0,55 %; 0,88 %.
42. Навеску технического натрия массой 0,2120 г растворили в 200,0 мл воды и из 20,00 мл раствора получили 0,5578 г $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовую долю (%) Na_2O в исследуемом образце. *Ответ:* 53,02 %.
43. Рассчитать массовую долю (%) MgO в исследуемом образце после прокаливании, если до прокаливании навеска состояла из 36,00 % MgCO_3 , 51,00 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 10,00 % H_2O и 3,00 % SiO_2 . *Ответ:* 94,59 %.
44. Из навески суперфосфата, содержащего 14,50 % влаги, массой 0,5302 г получили 0,3240 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 во влажном и сухом суперфосфате. *Ответ:* 38,98 %; 45,59 %.
45. Навеску сильвинита массой 5,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 500 мл. Из 10,00 мл этого раствора получили 0,1948 г тетрафенилбората калия $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Вычислить массовую долю (%) KCl во влажном и сухом сильвините, если содержание влаги в образце 2,50 %. *Ответ:* 40,53 %; 41,57 %.
46. Вычислить массовые доли (%) Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия, если из навески массой 0,3500 г было получено 0,5032 г BaSO_4 и 0,0131 г AgCl . Пересчитать содержание Na_2SO_4 и NaCl на сухое вещество, если влажность продукта 10,98 %. *Ответ:* 87,50 %; 1,53 %; 98,29 %; 1,71 %.
47. Навеску органического соединения массой 0,4004 г озолили и золу растворили в колбе вместимостью 200,0 мл. Из 20,00 мл раствора получили 0,1982 г $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислить массовую долю (%) P в анализируемом веществе. *Ответ:* 8,17 %.
48. Навеску каменного угля массой 1,000 г высушили до постоянной массы 0,9678 г. Из этой навески получили 0,2531 г BaSO_4 . Вычислить содержание (%) влаги в образце. Вычислить массовую долю (%) серы во влажном и сухом веществе. *Ответ:* 3,22 %; 3,48 %; 3,59 %.
49. Из навески стали массой 1,000 г получили осадок SiO_2 и WO_3 общей массой 0,1021 г. После обработки осадка HF и удаления SiO_2 масса остатка WO_3 составила 0,0712 г. Вычислить массовые доли (%) Si и W в стали. *Ответ:* 1,44 %; 5,65 %.
50. Для определения салициловой кислоты навеску фармацевтического препарата массой 0,2101 г перевели в раствор Na_2CO_3 , добавили иод и получили 0,5175 г тетраиодфениленхинона $(\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{O})_2$. Вычислить массовую долю (%) салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ в препарате. *Ответ:* 98,93 %.
51. Пробу ароматического нитросоединения смешали с соляной

кислотой и метанолом, добавили m_1 г металлического олова и нагрели. При этом прошла реакция:



Масса непрореагировавшего олова равной m_2 г. Какая масса нитросоединений, указанных в таблице, содержалась в анализируемой пробе?

Вариант	Соединение	M , г/моль	m_1 , г	m_2 , г
1	Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123,12	0,5225	0,4115
2	Нитрофенол $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	139,11	0,6320	0,4818
3	Нитроанилин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	138,13	0,6117	0,5001
4	Нитробензальдегид $(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2$	151,12	0,6002	0,5175

Ответ: 1) 0,0768 г; 2) 0,1174 г; 3) 0,0866 г; 4) 0,0702 г.

52. Вычислить число молекул воды (x) в молекуле кристаллогидратов солей, указанных в таблице, если из m_1 кристаллогидрата получили m_2 гравиметрической формы:

Вариант	Соль	Навеска соли m_1 , г	Гравиметрическая форма	Масса гравиметрической формы m_2 , г
1	$\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3245	BaSO_4	0,3100
2	$\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5520	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2492
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7000	Al_2O_3	0,1070
4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8500	Cr_2O_3	0,1803
5	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5020	Fe_2O_3	0,0831

Ответ: 1) 2,0; 2) 7,0; 3) 18,0; 4) 18,0; 5) 12,0.

53. Вычислить эмпирическую формулу минерала, содержащего Cu, Fe, S, если в результате анализа из навески минерала массой 0,3500 г было получено 0,1392 г CuO, 0,1397 г Fe_2O_3 , 0,8169 г BaSO_4 . Ответ: CuFeS_2 .

54. Вычислить формулу оксида железа, если в результате анализа содержание Fe_2O_3 составило 103,45 %. (Избыток 3,45 % обусловлен тем, что исследуемый образец имеет другой состав.) Ответ: Fe_3O_4 .

55. Из навески оксида меди массой 0,1200 г получили осадок оксихинолината $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,5901 г. Вычислить эмпирическую формулу оксида меди. Ответ: Cu_2O .

56. В образце лунного грунта обнаружен минерал, содержащий 16,2 % Ca, 22,5 % Fe, 22,6 % Si, 38,7 % O. Рассчитать эмпирическую формулу минерала. Ответ: $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$.

57. Из навески технического сульфата цинка массой 1,135 г получили: 0,5298 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,9052 г BaSO_4 . Вычислить массовые

доли (%) ZnSO_4 и K_2SO_4 в техническом продукте. Ответ: 49,46 %; 6,16 %.

58. Из навески смеси NaCl и KCl массой 0,1225 г получили 0,2850 г AgCl. Вычислить массовые доли (%) NaCl и KCl в смеси. Ответ: 76,26 %; 23,74 %.

59. Из навески силикатной породы массой 1,000 г получили 0,1015 г смеси NaCl и KCl. Из этой смеси получили 0,2040 г K_2PtCl_6 . Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикате. Ответ: 2,06 %; 3,95 %.

60. Смесь AgCl и AgBr содержит 65,85 % Ag. Вычислить массовые доли (%) Br и AgBr в смеси. Ответ: 22,48 %; 52,83 %.

61. Из навески силиката массой 1,500 г получили 0,1322 г смеси NaCl и KCl. Из этой смеси осадил 0,1022 г KClO_4 . Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикате. Ответ: 2,73 %; 2,32 %.

62. Из навески смеси Na_2SO_4 и K_2SO_4 массой 0,0750 г получили 0,1120 г BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) Na_2SO_4 и K_2SO_4 в исходной смеси. Ответ: 50,68 %; 49,32 %.

63. При прокаливании пробы, содержащей смесь K_2CO_3 и KHCO_3 массой 1,712 г, получили 0,5512 г CO_2 . Вычислить массовые доли (%) K_2CO_3 и KHCO_3 в исследуемой пробе. Ответ: 97,15 %; 2,85 %.

64. Из навески смеси CaO и BaO массой 0,5000 г получили 0,9151 г смеси CaSO_4 и BaSO_4 . Вычислить массовые доли Ca и Ba в исходной смеси. Ответ: 24,31 %; 59,09 %.

65. Из навески смеси SrCO_3 и BaCO_3 массой 0,2516 г получили 0,3096 г смеси SrSO_4 и BaSO_4 . Вычислить массовые доли (%) SrCO_3 и BaCO_3 в анализируемой пробе. Ответ: 77,78 %; 22,22 %.

66. Из навески цинковой руды массой 0,5000 г получили 0,7532 г смеси $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Из этой смеси осадил ZnS и получили 0,3942 г ZnO. Вычислить массовые доли (%) Zn и Cd в руде. Ответ: 63,34 %; 1,72 %.

67. Навеску люминофора, состоящего из ZnS и CdS массой 2,026 г, растворили в колбе вместимостью 100,0 мл. Из пробы 20,08 мл получили 0,6227 г смеси $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовые доли (%) ZnS и CdS в люминофоре. Ответ: 81,87 %; 18,13 %.

68. Навеску Fe_2O_3 и Al_2O_3 массой 0,7000 г восстановили в токе водорода и получили 0,6350 г продукта, содержащего Fe и Al_2O_3 . Вычислить массовые доли (%) Fe_2O_3 и Al_2O_3 в исходной смеси. Ответ: 30,90 %; 69,10 %.

69. Кристаллогидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит примесь $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовые доли (%) компонентов в препарате, если из 0,2812 г препарата получили 0,1242 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ответ: 93,22 %; 6,78 %.

70. Из смеси CaCO_3 и MgCO_3 массой 0,9876 г после прокаливания получили 0,5123 г смеси CaO и MgO. Вычислить массовые доли (%) Ca и Mg в исходной смеси. Ответ: 19,81 %; 14,56 %.

71. В результате термографического анализа из образца, со-

держашего $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получили сначала 0,5837 г смеси CaCO_3 и MgO , а затем 0,3563 г CaO и MgO . Вычислить массовые доли (%) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце. *Ответ:* 75,51 %; 24,49 %.

72. Навеску органического соединения, состоящего из С, Н и О массой m_1 г, сожгли до CO_2 и H_2O . Увеличение массы трубки со щелочью за счет поглощения CO_2 составило m_2 г. Увеличение массы трубки, наполненной CaCl_2 , за счет поглощения H_2O составило m_3 г. Вычислить массовые доли (%) С, Н и О в анализируемых соединениях и привести их эмпирические формулы.

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	m_3 , г
1	0,0382	0,0789	0,0448
2	0,0432	0,0949	0,0519
3	0,0311	0,0621	0,0254

Ответ: 1) 52,08 %; 13,12 %; 34,80 % $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; 2) 59,95 %; 13,44 %; 26,61 % $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; 3) 54,50 %; 9,14 %; 36,36 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Глава 9 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9.1. СУЩНОСТЬ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Еще недавно этот вид анализа обычно называли объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом измерения количества реактива являлось измерение объема раствора, израсходованного на реакцию. Однако в последнее время повсеместно прививается название титриметрический анализ, так как наряду с измерением объемов широко используются другие методы (взвешивание, электрохимическое превращение и др.).

Титр (от фран. titre — титул, качество, заглавие, от лат. titulus — надпись). В аналитической химии титр — один из способов выражения концентрации раствора.

Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Титрованный, или стандартный, раствор — раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. Титрование — прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Титрующий раствор часто называют рабочим раствором или титрантом. Например, если кислота титруется щелочью, раствор щелочи называется титрантом. Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически экви-

валентно количеству титруемого вещества, называется точкой эквивалентности.

В титриметрическом анализе может быть использована не любая химическая реакция.

Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) реакция должна протекать количественно, т. е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

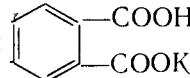
9.1.1. Стандартизация растворов титрантов

Под стандартизацией раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1$ %. Высокая точность, с которой определяется концентрация титранта, является необходимым условием высокой точности титриметрического определения.

Различают приготовленные и установленные растворы титрантов. Приготовленные растворы точной концентрации получают растворением точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды. Так готовят, например, титрованный раствор NaCl .

Однако многие растворы, например титрованный раствор HCl , приготовить этим путем нельзя. В таких случаях готовят раствор титранта, концентрация которого известна лишь приблизительно, а затем его стандартизируют, т. е. устанавливают концентрацию точно. Эти растворы называют установленными. Для стандартизации растворов применяют специальные установочные вещества — так называемые первичные стандарты. Эти вещества должны иметь состав, точно отвечающий химической формуле, быть устойчивыми на воздухе и иметь по возможности большую молярную массу эквивалента. Они должны также быть доступными и легко очищаться от примесей. Реакция титранта с раствором установочного вещества должна отвечать требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям, т. е. протекать быстро, количественно и стехиометрически.

Например, растворы NaOH и KOH часто стандартизируют по

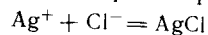
бифталату калия  ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) или дигидрату шалевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворы HCl и H_2SO_4 — по кар-

бонату Na_2CO_3 или декагидрату тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворы перманганата калия — по оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т. д. Нередко для целей стандартизации используют вторичные стандарты, в качестве которых выступают титрованные растворы веществ, способных взаимодействовать с титрантом. Так, например, стандартизацию раствора HCl можно сделать по титрованному раствору NaOH . Как правило, стандартизацию титранта стремятся проводить в тех же условиях, какие будут при выполнении анализа, и использовать для этого, по возможности, то же вещество, которое будет анализироваться в дальнейшем.

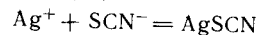
9.1.2. Основные приемы титрования

Титрование щелочи кислотой является типичным примером прямого титрования. В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Для проведения анализа этим методом достаточно одного рабочего раствора.

В методах обратного титрования (или, как их еще называют, методах титрования по остатку) используются два титрованных рабочих раствора: основной и вспомогательный. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:

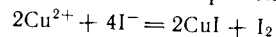


Не вступившее в реакцию избыточное количество вещества AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора):



Содержание хлорида легко рассчитать, так как известно общее количество вещества (моль) серебра, введенное в раствор, и количество вещества AgNO_3 , не вступившее в реакцию с хлоридом.

Третьим основным видом титриметрических определений является титрование заместителя, или титрование по замещению (косвенное титрование). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия затем оттитровывают рабочим раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток KI . Происходит реакция

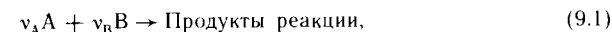


Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия. Известны и более сложные титриметрические методики анализа, являющиеся комбинацией этих трех основных.

9.2. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

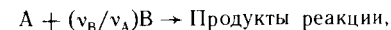
Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если определяемое вещество A реагирует с раствором титранта B по уравнению



то эквивалентными массами этих веществ будут $\nu_A M(A)$ и $\nu_B M(B)$, где $M(A)$ и $M(B)$ — молярные массы веществ A и B , а ν_A и ν_B — стехиометрические коэффициенты, или стехиометрические числа компонентов реакции.

Уравнению (9.1) можно придать вид



где $\nu_A > \nu_B$, что означает, что одна частица вещества A будет эквивалентна ν_B/ν_A частиц вещества B .

Отношение ν_A/ν_B обозначают символом $f_{\text{экв}}(B)$ и называют фактором эквивалентности вещества B :

$$f_{\text{экв}}(B) = \nu_B/\nu_A.$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей единицы.

Величину ν_B/ν_A B или равную ей $f_{\text{экв}}(B)$ B называют эквивалентом или эквивалентной формой вещества B .

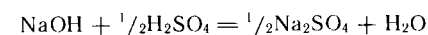
Во избежание каких-либо противоречий рекомендуется все реакции кислотно-основного взаимодействия привести к единой общей основе, которой может быть ион водорода. В окислительно-восстановительных реакциях количество реагирующего вещества удобно связать с числом электронов, принимаемых или отдаваемых веществом в данной полуреакции. Это позволяет дать следующее определение.

! Эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалента одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При использовании термина «эквивалент» всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции он относится.

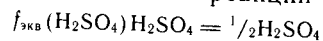
Под условной частицей понимают как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т. д.), так и доли таких частиц (например, $1/2$ иона) или их группы. Вместо термина «условная частица» используют также термины «структурный элемент», «элементарный фрагмент», «структурная единица» и др.

Единицей количества вещества эквивалента является моль. Например, в реакции

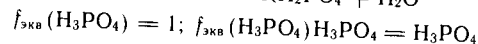
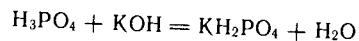


$$f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1; f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$

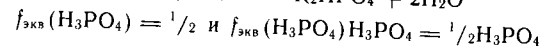
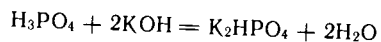
Эквивалент серной кислоты в этой реакции будет



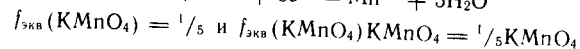
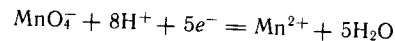
Для реакции



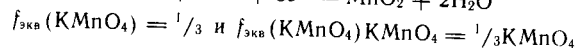
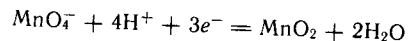
а для реакции



В полуреакции



Но в полуреакции



Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие. Таким образом,

! Фактор эквивалентности — это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления — восстановления.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления — восстановления — одному электрону.

Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие о молярной массе эквивалента*.

! Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.

Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называется молярной концентрацией эквивалента:

$$c(f_{\text{экв}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{экв}}(X)X)}{V}$$

Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$.

! Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества X в 1 л, называют нормальным раствором этого вещества.

Вместо обозначения единицы измерения моль/л допускается сокращение «н». Например, 1 н. H_2SO_4 , т. е. 1 моль $1/2$ молекулы H_2SO_4 . При использовании молярной концентрации эквивалента следует указывать конкретную реакцию, в которой данный

* Молярная масса эквивалента численно равна грамм-эквиваленту веществ X по старой терминологии.

нормальный раствор применяется, или приводить фактор эквивалентности. Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ н.}$ (в кислотно-основной реакции) или 1 н. H_2SO_4 $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Термин «нормальность» не рекомендуется. Если $f_{\text{экв}}(X) = 1$, предпочтительнее использовать термин «молярный» раствор вместо «нормальный» раствор, так как никаких преимуществ нормальный раствор в этом случае не имеет.

9.2.1. Расчет результата прямого титрования при разном способе выражения концентрации раствора

Если известны молярная концентрация щелочи $c(\text{NaOH})$ и объем раствора $V(\text{NaOH})$, израсходованный на титрование кислоты, то количество вещества щелочи, затраченное на реакцию, будет равно:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \quad (9.2)$$

В точке эквивалентности количество вещества щелочи, израсходованное на реакцию, будет точно равно количеству вещества кислоты в анализируемом растворе:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) \quad (9.3)$$

Подставляем уравнение (9.2) в (9.3):

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = n(\text{HCl}) \quad (9.4)$$

Количество вещества эквивалента кислоты, находящееся в анализируемом растворе, можно также представить соотношением

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \quad (9.5)$$

При подстановке уравнения (9.5) в (9.4) получается очень важное уравнение:

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) \quad (9.6)$$

Если известен объем анализируемого раствора, по уравнению (9.6) можно рассчитать его концентрацию.

Масса $m(\text{HCl})$ в анализируемом растворе рассчитывается по соотношению

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) M(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}), \quad (9.7)$$

где $M(\text{HCl})$ — молярная масса эквивалента HCl.

Если, например, $c(\text{NaOH}) = 0,1048 \text{ моль/л}$, $V(\text{NaOH}) = 22,52 \text{ мл}$, то

$$m(\text{HCl}) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} 36,461 = 0,08605 \text{ г.}$$

Уравнение (9.7) можно использовать для оценки погрешности

прямого титриметрического анализа. В соответствии с формулой (7.9) относительная погрешность результата, вычисленного по уравнению (9.7), будет равна:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_M}{M}\right)^2}. \quad (9.8)$$

При работе с 0,1 н. растворами абсолютная погрешность установления молярной концентрации эквивалента (S_c) не превышает $\pm 0,0002$, погрешность измерения объема титранта (S_V) по обычной бюретке составляет не более $\pm 0,03$ мл, а погрешность в величине молярной массы эквивалента (S_M) пренебрежимо мала. Подставляя численные значения в уравнение (9.8), получаем

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,22 \, \%.$$

Если титруется не весь раствор кислоты, а аликвота, результат анализа рассчитывают по уравнению

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}) \frac{V_k}{V_n},$$

где V_k и V_n — объем мерной колбы и пипетки соответственно. Погрешность результата вычисляют по уравнению

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_k}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{S_n}{V_n}\right)^2}. \quad (9.9)$$

Погрешность в определении объема мерной колбы на 100,0 мл обычно составляет $\pm 0,05$ мл, а пипетки $\pm 0,03$ мл. Подстановка численных значений в уравнение (9.9) дает

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = 2,7 \cdot 10^{-3},$$

или 0,27 %.

Как видно, основной вклад в погрешность анализа вносит погрешность в определении концентрации титранта.

Раствор в титриметрическом анализе нередко характеризуют молярной концентрацией эквивалента с поправочным коэффициентом. Поправочный коэффициент равен отношению истинной молярной концентрации эквивалента $c_{\text{ист}}$ рабочего раствора к округленной табличной молярной концентрации эквивалента $c_{\text{табл}}$, для которой можно заранее рассчитать, какой массе определяемого вещества соответствует 1 мл рабочего раствора.

Так, например, 22,50 мл точно 0,1000 М NaOH нейтрализуют 0,08204 г HCl, а 22,52 мл этой щелочи — 0,08211 г HCl и т. д. Если истинная молярная концентрация эквивалента $c_{\text{ист}} = 0,1048$ моль/л, то поправочный коэффициент равен:

$$K = \frac{c_{\text{ист}}}{c_{\text{табл}}} = \frac{0,1048}{0,1} = 1,048.$$

При расчете результатов титрования табличный результат умножают на поправочный коэффициент. Если израсходовано 22,52 мл кислоты, табличный результат равен 0,08211 г и истинная масса кислоты составит

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{табл}} K = 0,08211 \cdot 1,048 = 0,08605 \text{ г.}$$

Этот способ очень удобен при серийных определениях и широко используется в цеховых и заводских лабораториях.

Если известен титр раствора (T), т. е. масса (г) растворенного вещества в 1 мл раствора, то количество вещества эквивалента щелочи, вступившее в реакцию, составит

$$n(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = n(\text{HCl}).$$

Тогда масса кислоты в анализируемом растворе будет равна:

$$\frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,004193 \cdot 22,52}{40,005} \cdot 35,461 = 0,08605 \text{ г.}$$

Способ громоздкий и менее удобный по сравнению со способом молярных концентраций эквивалента.

Широко распространен в практике способ расчета результатов анализа с помощью условного титра рабочего раствора, или титра раствора по определяемому веществу. Он показывает массу определяемого вещества, которая соответствует 1 мл рабочего раствора. В данном примере 1 мл 0,1048 н. NaOH соответствует 0,003821 г HCl, т. е. $T(\text{NaOH/HCl}) = 0,003821$ г/мл. Тогда результат анализа:

$$m(\text{HCl}) = T(\text{NaOH/HCl}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,003821 \cdot 22,52 = 0,08605 \text{ г HCl} \quad (9.10)$$

Чтобы найти связь между разными способами выражения концентраций, приравняем массу определяемого вещества, рассчитанную при использовании разных способов.

Пусть, например, известна молярная концентрация эквивалента NaOH, требуется рассчитать $T(\text{NaOH/HCl})$. Приравниваем правые части уравнения (9.7) и (9.10):

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}) = T(\text{NaOH/HCl}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

отсюда

$$T(\text{NaOH/HCl}) = \frac{c(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}).$$

Совершенно аналогично рассчитывается результат при титровании по методу замещения.

9.2.2. Расчет результата в методах обратного титрования

Рассмотрим расчет результата на примере обратного титрования хлорида. В этом методе к анализируемому раствору хлорида добавляется заведомый избыток титрованного раствора AgNO_3 и не вступившее в реакцию с хлоридом количество вещества AgNO_3 оттитровывается раствором NH_4SCN . Если $n(\text{AgNO}_3)$ — количество вещества AgNO_3 , добавленное к анали-

зируемому раствору хлорида, $n(\text{AgCl})$ — количество вещества эквивалента AgNO_3 , израсходованное на реакцию с хлоридом, а $n(\text{AgSCN})$ — на реакцию с тиоцианатом, то, очевидно,

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgCl}) + n(\text{AgSCN}). \quad (9.11)$$

Величина $n(\text{AgNO}_3)$ определяется молярной концентрацией эквивалента основного рабочего раствора AgNO_3 и его объемом:

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}. \quad (9.12)$$

Молярная концентрация эквивалента вспомогательного раствора NH_4SCN и его объем, затраченный на реакцию с избытком AgNO_3 после осаждения хлорида, точно известны, поэтому

$$n(\text{AgSCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}. \quad (9.13)$$

Количество вещества эквивалента хлорида в анализируемом растворе находим из уравнения (9.11):

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN})$$

и подставляем в это соотношение уравнения (9.12) и (9.13):

$$n(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}.$$

Масса хлорида в анализируемом растворе будет равна:

$$m(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) M(\text{Cl}), = \left[\frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right] M(\text{Cl}). \quad (9.14)$$

Результат обратного титрования всегда рассчитывается по разности между взятым количеством вещества эквивалента основного рабочего вещества и оставшимся после его реакции с определяемым компонентом.

Погрешность методов обратного титрования можно рассчитать также с помощью формулы (7.9), причем для упрощения ориентировочных расчетов примем, что концентрация обоих рабочих растворов одинакова. Тогда уравнение (9.14) переходит в

$$m(\text{Cl}) = \frac{c}{1000} (V_1 - V_2) M(\text{Cl}) = \frac{c \Delta V}{1000} M(\text{Cl}), \quad (9.15)$$

где $c = c(\text{AgNO}_3) = c(\text{NH}_4\text{SCN})$, а $\Delta V = V_1 - V_2$, если $V_1 = V(\text{AgNO}_3)$, $V_2 = V(\text{NH}_4\text{SCN})$. Применим к уравнению (9.15) формулу (7.9):

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{\Delta V}\right)^2}. \quad (9.16)$$

Погрешность определения молярной концентрации эквивалента S_c в уравнении (9.16) будет зависеть от погрешностей, с которыми

определены концентрации каждого из раствора, и по закону сложения ошибок (7.8) будет равна

$$S_c = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \quad (9.17)$$

где S_1 и S_2 — погрешности определения молярной концентрации эквивалента растворов AgNO_3 и NH_4SCN соответственно.

Погрешность разности объемов $S_{\Delta V}$ также вычисляют с помощью формулы (7.8):

$$S_{\Delta V} = \sqrt{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2}, \quad (9.18)$$

где S_{V_1} и S_{V_2} — погрешности определения объемов AgNO_3 и NH_4SCN соответственно.

При подстановке уравнений (9.17) и (9.18) в (9.16) получаем

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{c^2} + \frac{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2}{(\Delta V)^2}}. \quad (9.19)$$

Если считать, что при работе с 0,1 н. растворами погрешности в определении молярной концентрации эквивалента составляют $\pm 0,0002$, а объемы рабочих растворов определяются с погрешностью $\pm 0,02$ мл, подстановка численных значений в уравнение (9.19) дает:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{2(2 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2}} + \frac{2(0,02)^2}{(\Delta V)^2}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-6} + \frac{8 \cdot 10^{-4}}{(\Delta V)^2}}. \quad (9.20)$$

Из уравнения (9.20) видно, что погрешность анализа в значительной степени зависит от разности объемов рабочих растворов, использованных при титровании: с увеличением разности погрешность уменьшается. Расчет по уравнению (9.20) показал, что при $\Delta V = 1,0$ мл относительная погрешность анализа составляет 2,8%, при $\Delta V = 5,0$ мл она уменьшается до 0,63%, а при $\Delta V = 25,0$ мл — до 0,32%. Очевидно, при обратном титровании разность объемов 0,1 н. рабочих растворов менее 10,0 мл нежелательна в связи с большой погрешностью анализа. Приведенные расчеты носят, разумеется, ориентировочный характер, так как связаны с некоторыми допущениями, и заключительная рекомендация о предельной величине $\Delta V = 10,0$ мл абсолютного значения не имеет, но окончательный вывод об увеличении погрешности анализа с уменьшением разности объемов рабочих растворов останется справедливым в любом случае.

9.3. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Важной характеристикой титриметрических методов являются кривые титрования. Они показывают графическую зависимость концентрации участника реакции, протекающей при титровании (или логарифма концентрации, или какого-то свойства или характеристики раствора) от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакций кислотно-

основного взаимодействия такой характеристикой раствора является его pH.

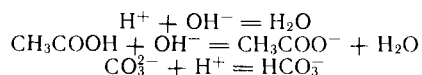
Различают рассчитанные теоретически и экспериментальные кривые титрования. Теоретический расчет кривых титрования обычно проводится по данным о константе равновесия реакции, протекающей при титровании, и исходным концентрациям реагирующих веществ. Если нормальные концентрации титруемого раствора и титранта одинаковы и для титрования взяли 100,0 мл раствора, то число миллилитров добавленного титранта будет равно степени протекания реакции между титрантом и определяемым веществом (степени оттитрованности). Такие кривые служат главным образом для обоснованного выбора индикатора в данном титровании, который обеспечил бы необходимую точность определения.

Экспериментальные кривые титрования получают, измеряя какое-либо свойство системы в ходе титрования (оптическую плотность, диффузионный ток и т. д.) в зависимости от объема добавленного титранта и строят соответствующий график. Такие кривые служат для определения точки эквивалентности. Они будут рассмотрены во второй части учебника.

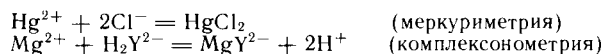
9.4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В титриметрическом анализе используют реакции различного типа: — кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и т. д., удовлетворяющие тем требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании или по названию титранта (например, в аргентометрических методах титрантом является раствор AgNO_3 , в перманганатометрических — раствор KMnO_4 и т. д.). По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциометрического титрования, кондуктометрического, фотометрического и т. д. При классификации по типу основной реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа.

1. Методы кислотно-основного взаимодействия связаны с процессом передачи протона:



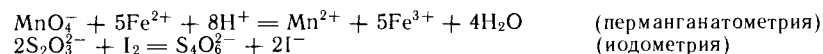
2. Методы комплексообразования используют реакции образования координационных соединений:



3. Методы осаждения основаны на реакциях образования малорастворимых соединений:



4. Методы окисления — восстановления объединяют многочисленную группу окислительно-восстановительных реакций:



Аналитическая характеристика каждого метода включает наиболее существенные его особенности: приготовление и свойства рабочих растворов, виды кривых титрования, погрешности определения, способы индикации точки эквивалентности и практического применения.

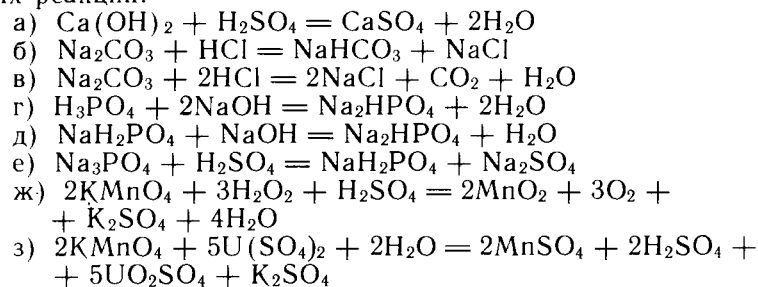
?

Вопросы

1. Почему в титриметрических методах осаждения предъявляются более высокие требования к полноте протекания реакции, чем в гравиметрических методах?

2. Стандартизацию раствора HCl можно сделать по титрованному раствору NaOH и по $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Какой из этих способов обеспечит более высокую точность и почему?

3. Определить фактор эквивалентности участников следующих реакций:



Глава 10 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

10.1. РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ

Перед изучением этой главы рекомендуется повторить материал, посвященный кислотно-основному взаимодействию (см. гл. 4).

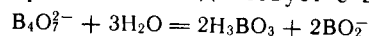
В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного

взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически.

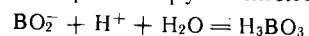
В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) или декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

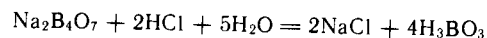
Бура при растворении взаимодействует с водой:



и образовавшийся метаборат титруют кислотой:



Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H^+ :

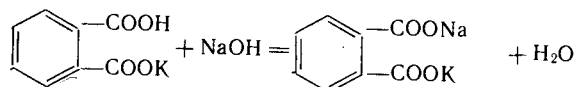


и молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль.}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия



и другим веществам (щавелевой кислоте, бензойной кислоте $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и т. д.).

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Так же поступают и при определении концентрации кислоты, если известна концентрация щелочи.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

10.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ И ВЫБОР ИНДИКАТОРА

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают зависимость pH раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают значения pH: 1) до точки эквивалентности (т. э.); 2) в т. э. и 3) после т. э.

10.2.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH при комнатной температуре. Для простоты расчета допустим, что объем раствора при титровании не изменяется* и разница между концентрацией и активностью ионов несущественна. Расчет кривой титрования начинается с расчета pH исходного титруемого раствора. Сильные кислоты и основания (щелочи) в водном растворе диссоциированы нацело, поэтому концентрация ионов H^+ будет равна концентрации HCl , т. е. 0,10 М, и, следовательно, pH 1,00. Значения pH раствора HCl до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованной кислоты. При добавлении 10,0 мл щелочи в реакцию вступает 10% кислоты и в растворе остается 90% неоттитрованной HCl . Концентрация ионов водорода в этом растворе будет $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,9 = 0,09$ моль/л, т. е. $\text{pH} = -(\lg 0,09) = 1,05$. Если добавить 50,0 мл щелочи, прореагирует 50% исходного количества кислоты и концентрация ионов водорода в растворе составит $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л, а $\text{pH} = -(\lg 0,05) = 1,30$. При объеме добавленной щелочи 90,0 мл в растворе останется 10% первоначального количества кислоты, т. е. $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и pH 2,0. При введении 99,0 мл щелочи в растворе будет $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и pH 3,00, а если добавить 99,9 мл, то $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и pH 4,00. В точке эквивалентности, когда вся кислота полностью прореагирует со щелочью, pH раствора определяется автопротолизом воды и становится равным 7,00.

После точки эквивалентности pH раствора будет определяться количеством добавленной щелочи. Концентрация OH^- -ионов растет пропорционально количеству добавленного NaOH . Если добавляется 0,1 мл NaOH , то $[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л и pH 10,00.

При добавлении 1,0 мл щелочи $[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л и pH 11,00. По этим данным строим кривую титрования в координатах

* Чтобы учесть изменение концентрации веществ при титровании за счет увеличения объема раствора, следует вычисленное значение концентрации умножить на коэффициент $\frac{100}{100+V}$, где V — объем добавленного титранта.

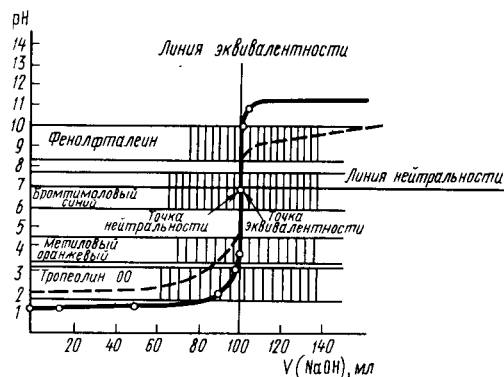


Рис. 10.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH

вее — избыток щелочи. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют точкой эквивалентности, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют точкой нейтральности. Как видно, при титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

Общий вид кривой титрования довольно своеобразен. В начале титрования pH изменяется очень медленно. Кривая показывает, в частности, что если оттитровать половину имеющегося количества кислоты ($V(\text{NaOH}) = 50,0$ мл), pH раствора изменится всего на 0,3 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,30), если оттитровать 90%, то и тогда уменьшение pH составит лишь одну единицу. С уменьшением концентрации оставшейся кислоты изменение pH при титровании становится более резким. Оттитровывание кислоты от 90 до 99% вызывает изменение pH уже на единицу (от 2,00 до 3,00). Также на единицу (от 3,0 до 4,0) возрастает pH при оттитровывании от 99 до 99,9%, т. е. на 0,9%. Титрование последней 0,1% кислоты приводит к изменению pH на целых 3 единицы (от 4,00 до 7,00). Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает изменение pH также на 3 единицы, и pH раствора становится равным 10,0.

! Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют скачком титрования.

Это наиболее существенная часть кривой титрования, так как по скачку титрования производится выбор индикатора для данного титрования и решаются некоторые другие вопросы: Область резкого изменения pH определяется константой равновесия реакции, протекающей при титровании, и концентрацией реагентов. Количественная оценка скачка устанавливается аналити-

натах pH — $V(\text{NaOH})$ (рис. 10.1). Прямую, параллельную оси абсцисс и при pH 7,0 пересекающую ось ординат, называют линией нейтральности. Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при $V(\text{NaOH}) = 100,0$ мл, называют линией эквивалентности: левее этой прямой находятся растворы, содержащие избыток кислоты, пра-

вом в зависимости от заданной точности анализа. Погрешность многих титриметрических методов не превышает $\pm 0,1\%$, поэтому величиной скачка считают изменение pH от состояния, когда раствор недотитрован на 0,1% к состоянию, когда он на 0,1% перетитрован. Если допустимая погрешность анализа составляет 1%, то скачком титрования можно считать изменение pH от недотитрованного на 1% раствора до перетитрованного на эту величину. Другие пределы для определения скачка титрования встречаются редко. В рассматриваемом случае при интервале $\pm 0,1\%$ скачок титрования составляет 6,0 единиц pH (от pH 4,0 до pH 10,0). На самом деле скачок титрования будет несколько меньше, так как при титровании происходит разбавление раствора и вблизи точки эквивалентности объем раствора увеличивается примерно в 2 раза. Более точно концентрацию ионов водорода можно найти с учетом объема добавленного титранта. При

$V(\text{NaOH}) = 99,9$ мл она будет равна $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \frac{100,0}{100,0 + 99,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, откуда $\text{pH} = -(\bar{5},7) = 4,3$. При $V(\text{NaOH}) = 100,1$ мл $[\text{OH}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \frac{100,0}{100,0 + 100,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и pH 9,7. Таким образом, истинный скачок титрования будет от pH 4,3 до pH 9,7, т. е. насчитывать 5,4 единицы pH, а не 6,0, как это было получено без учета разбавления. Разница между приближенным и точным расчетом, как видно, невелика. При титровании сильных кислот сильными основаниями pH в точке эквивалентности определяется автопротолизом воды и не зависит от концентрации реагентов, при комнатной температуре он всегда равен 7,0 (если пренебречь эффектом ионной силы).

Расчеты pH показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. На рис. 10.1 пунктиром нанесена кривая титрования 100,0 мл 0,01 М HCl раствором NaOH такой же концентрации. Скачок титрования в этом случае составляет только 4,00 единицы pH (от pH 5,00 до pH 9,00). С уменьшением концентрации реагентов скачок уменьшается.

Повышение температуры вызывает увеличение ионного произведения воды и это тоже уменьшает скачок титрования. Например, при 80°C ионное произведение воды равно $2,4 \cdot 10^{-13}$ и, следовательно, в точке эквивалентности при этой температуре будет $[\text{H}^+] = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л, что соответствует pH 6,31. Ветвь кривой титрования до точки эквивалентности при всех температурах останется практически без изменений, так как она определяется концентрацией неоттитрованной кислоты. После точки эквивалентности, например, в момент, когда раствор HCl будет перетитрован на 0,1%, концентрация ионов водорода будет равна $[\text{H}^+] = \frac{2,4 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 2,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л и pH 8,62, а не 10,00, как это было при комнатной температуре. Скачок титро-

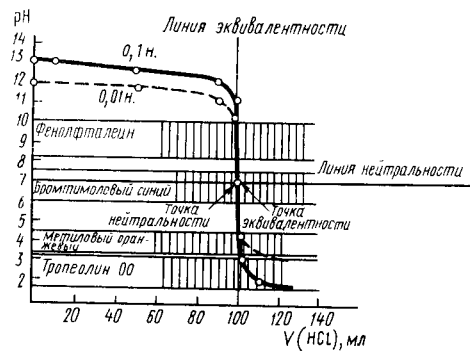


Рис. 10.2. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М NaOH 0,1 М раствором HCl

сти pH раствора определяется концентрацией неоттитрованной щелочи, а после точки эквивалентности — концентрацией добавленной кислоты. В точке эквивалентности раствор нейтрален (pH 7,0). Величина скачка и его положение на кривой титрования остаются такими же, какими они были при титровании сильной кислоты сильным основанием.

Выбор индикатора. Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют индикаторы (от лат. *indicare* — показывать, обнаруживать). В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа. Впоследствии в методе кислотно-основного титрования наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска которых зависела от pH раствора. Первое титрование с применением цветного индикатора выполнил У. Льюис в 1767 г. и первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус, хотя индикаторные свойства различных растительных экстрактов были известны значительно раньше.

В конце XIX в. в практике титриметрического анализа стали применять синтетические индикаторы: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие соединения. Использование синтетических индикаторов позволило существенно повысить точность титриметрических методов анализа, так как растительные экстракты, представляющие собой смесь различных природных веществ, имели ограниченную устойчивость и не всегда давали воспроизводимые результаты. Из растительных экстрактов до настоящего времени сохранили определенное значение лишь лакмус и куркума, применяемые главным образом для качественных испытаний.

Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности. Правильно выбранный инди-

катор изменяет окраску в области скачка титрования. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных).

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. На рис. 10.1 нанесены интервалы перехода нескольких индикаторов. Тропеолин 00 имеет интервал перехода в области pH от 1,4 до 3,2 и для данного титрования является явно не подходящим. Метиловый оранжевый с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 частично захватывает скачок титрования и для этого титрования вполне может быть использован. Для титрования 0,01 М HCl он уже непригоден. Отличным индикатором для рассматриваемого титрования является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования (pH 6,0...7,6), с этим индикатором можно титровать и 0,01 М HCl. Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода (pH 8,2...10,0) захватывает область скачка титрования. Величину pH, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют показателем титрования и обозначают символом pT . Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого pT 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. Правило выбора индикатора можно также сформулировать, пользуясь понятием pT . Индикатор пригоден для данного титрования, если его pT лежит в пределах скачка титрования. Эти же приемы используют при выборе индикатора, когда сильную кислоту титруют сильным основанием.

До точки эквивалентности

катор изменяет окраску в области скачка титрования. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных).

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. На рис. 10.1 нанесены интервалы перехода нескольких индикаторов. Тропеолин 00 имеет интервал перехода в области pH от 1,4 до 3,2 и для данного титрования является явно не подходящим. Метиловый оранжевый с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 частично захватывает скачок титрования и для этого титрования вполне может быть использован. Для титрования 0,01 М HCl он уже непригоден. Отличным индикатором для рассматриваемого титрования является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования (pH 6,0...7,6), с этим индикатором можно титровать и 0,01 М HCl. Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода (pH 8,2...10,0) захватывает область скачка титрования. Величину pH, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют показателем титрования и обозначают символом pT . Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого pT 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. Правило выбора индикатора можно также сформулировать, пользуясь понятием pT . Индикатор пригоден для данного титрования, если его pT лежит в пределах скачка титрования. Эти же приемы используют при выборе индикатора, когда сильную кислоту титруют сильным основанием.

Ошибки титрования. Пригодность того или иного индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать индикаторной ошибкой титрования, возникающей из-за несовпадения pT и pH в точке эквивалентности. При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот ошибка может быть водородной или гидроксидной. Водородная, или H^+ -ошибка, возникает, если $pT < 7$, т. е. когда при титровании сильной кислоты щелочью в растворе после окончания титрования остается некоторое количество неоттитрованной кислоты. Для гидроксидной ошибки при титровании сильной кислоты характерно $pT > 7$, что указывает на избыточное содержание в растворе сильного основания по сравнению с эквивалентным.

Водородную ошибку можно оценить следующим образом. Если титруется V мл раствора кислоты концентрации c , то по окончании титрования объем раствора увеличивается примерно до $2V$ (так как титрант имеет такую же концентрацию), концентрация ионов водорода становится равной $1,0 \cdot 10^{-pT}$ и коли-

чество ионов H^+ в конечном растворе составит $\frac{10^{-pT} 2V}{1000}$ моль. Процентное отношение этой величины к исходному количеству кислоты равно H^+ -ошибке:

$$\delta H^+ = \frac{1,0 \cdot 10^{-pT} 2V \cdot 1000}{1000 cV} 100\% = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-pT}}{c} 100\%. \quad (10.1)$$

При неодинаковых концентрациях NaOH и HCl множитель 2 следует заменить на множитель $\frac{V(NaOH) + V(HCl)}{V(NaOH)}$. При титровании 0,1 М HCl с метиловым оранжевым водородная ошибка $\delta H^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} 100\% = 0,2\%$. Для данного титрования метиловый оранжевый оказывается вполне удовлетворительным индикатором. При титровании 0,01 М HCl в присутствии метилового оранжевого H^+ -ошибка составляет: $\delta H^+ = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{1,0 \cdot 10^{-2}} 100\% = 2,0\%$. Это уже больше обычно допустимой ошибки, следовательно, для титрования разбавленных растворов HCl метиловый оранжевый непригоден.

Гидроксидная ошибка рассчитывается аналогично. Концентрация ионов водорода в растворе после титрования равна 10^{-pT} , а концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 1,0 \cdot 10^{-(14-pT)}$. Следовательно, в растворе по окончании титрования содержится $\frac{1,0 \cdot 10^{-(14-pT)} \cdot 2V}{1000}$ моль щелочи (V — объем анализируемого раствора).

В процентах к исходному количеству кислоты (или эквивалентному количеству щелочи) это составляет:

$$\delta OH^- = \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-pT)} 2V \cdot 1000}{1000 cV} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-(14-pT)}}{c} \cdot 100\%. \quad (10.2)$$

По формуле (10.2) рассчитывается гидроксидная ошибка титрования.

Если концентрации кислоты и щелочи неодинаковы, в формулу (10.2) вместо коэффициента 2 следует ввести множитель $\frac{V(NaOH) + V(HCl)}{V(NaOH)}$.

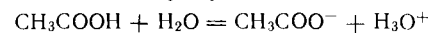
Титрование V мл 0,1 М HCl раствором NaOH такой же концентрации с фенолфталеином в качестве индикатора заканчивается при pT 9,0. Гидроксидная ошибка этого титрования $\delta OH^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-9)}}{0,1} 100\% = 0,02\%$. Ошибка титрования 0,01 М HCl в тех же условиях составит 0,2 %. Если в качестве индикатора взять не фенолфталеин, а, например, ализариновый желтый, у которого pT 11,0, то в этом случае $\delta OH^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-11)}}{0,1} 100\% = 2,0\%$, а в 0,01 М HCl ошибка будет уже 20 %. Такой индикатор для данного титрования явно не подходит.

Известное значение имеет также ошибка титрования, вызываемая тем, что pH-индикаторы имеют кислотно-основную природу и переход индикатора из одной формы в другую требует расхода реагента. С уменьшением количества индикатора эта ошибка уменьшается, в связи с чем при титровании рекомендуется обходиться минимальным количеством индикатора.

10.2.2. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,100 М CH_3COOH раствором 0,100 М NaOH.

В начальной точке кривой титрования pH раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты:



или упрощенно:



Расчет равновесия в растворе слабой одноосновной кислоты см. гл. 3.

В соответствии с уравнением (3.21) $[H^+] = \sqrt{Kc}$; $[H^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $pH = -(\bar{3},11) = 2,89$.

При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси с уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле (3.58). Если добавим в раствор 9,0 мл 0,100 М NaOH, то в результате реакции концентрация уксусной кислоты упадет до 0,091 моль/л и в растворе появятся ацетат-ионы концентрации 0,009 моль/л. Концентрация ионов водорода в этом растворе $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,091}{0,009} = 1,74 \times 10^{-4}$ моль/л, откуда $pH = -(\bar{4},24) = 3,76$.

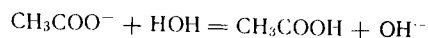
При добавлении 50,0 мл щелочи прореагирует 50 % уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется 0,05 моль/л недиссоциированных молекул кислоты и 0,05 моль/л ацетат-ионов. Подставив эти значения в расчетную формулу, можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе: $[H^+] = 1,74 \times 10^{-5}$ моль/л и $pH = (\bar{5},24) = 4,76$. Добавление 91,0 мл щелочи приводит к появлению в растворе 0,091 моль/л ацетат-ионов и уменьшению концентрации недиссоциированной уксусной кислоты до 0,009 моль/л. Подставив равновесные концентрации в расчетную формулу при условии $[H^+] \ll 0,009$, получим $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,009}{0,091} = 1,74 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $pH = -(\bar{6},24) = 5,76$.

Если добавить 99,0 мл NaOH, то концентрация ацетат-ионов

возрастет до $0,099$, а концентрация молекул уксусной кислоты упадет до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По аналогии с предыдущим расчетом получим $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,099} = 1,74 \cdot 10^{-7}$ моль/л и pH 6,76.

При добавлении 99,9 мл NaOH в растворе останется только 0,1 % первоначального количества уксусной кислоты и ее концентрация будет $0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а с учетом диссоциации $[CH_3COOH] = 1,0 \cdot 10^{-4} - [H^+]$. Концентрация ацетат-ионов в этом растворе с погрешностью 0,1 % будет равна 0,1 моль/л, а ионов водорода составит $1,74 \cdot 10^{-5} \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 1,74 \cdot 10^{-8}$ моль/л и pH 7,76.

Эквивалентное количество щелочи (100,0 мл NaOH) приведет к образованию в растворе 0,100 моль/л ацетат-ионов. Ацетат-ион, являясь слабым основанием, сообщает раствору щелочную реакцию:



Константа основности ацетат-иона:

$$K_{CH_3COO} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

По формуле (3.26) находим

$$[OH^-] = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,100} = 7,60 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,60 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л и } pH = -(\bar{9},12) = 8,88.$$

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной щелочи. Избыток щелочи в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создает в растворе концентрацию ионов $[OH^-] = \frac{0,10 \cdot 0,10}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. pH 10,0.

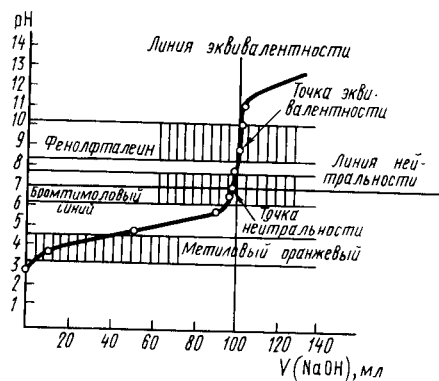


Рис. 10.3. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH

При избытке NaOH в 1,00 мл концентрация ионов $[OH^-]$ в растворе будет $\frac{0,100 \cdot 1,00}{100} = 1,00 \cdot 10^{-3}$

моль/л и pH 11,00. Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH представлена на рис. 10.3. Как видно, pH раствора до точки эквивалентности изменяется плавно, хотя и с более высоким угловым коэффициентом, чем при титровании

сильной кислоты. Линия нейтральности пересекается кривой титрования еще до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности ($\pm 0,1\%$) наблюдается скачок титрования от pH 7,76 до pH 10,00, а точка эквивалентности находится при pH 8,88. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области, так как в точке эквивалентности образуется основание, сопряженное с титруемой кислотой. Скачок титрования 0,1 М CH_3COOH намного меньше, чем соляной или другой сильной кислоты, и составляет всего 2,3 единицы pH вместо 6 единиц при титровании 0,1 М HCl. С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты.

Индикаторы и индикаторные ошибки при титровании слабой кислоты. Рис. 10.3 показывает, что интервалы перехода бромтимолового синего и метилового оранжевого не перекрываются скачком титрования уксусной кислоты и, следовательно, для данного титрования оба индикатора непригодны. Наиболее подходящим индикатором для титрования уксусной кислоты является фенолфталеин, окрашивающий раствор в точке эквивалентности в красный (пурпурный) цвет.

Выбор индикатора или оценку его пригодности можно сделать также на основании индикаторных ошибок титрования. При титровании слабой кислоты может возникнуть гидроксидная и кислотная индикаторные ошибки. Гидроксидная ошибка рассчитывается по формуле (10.2). Если при титровании 0,1 М уксусной кислоты в качестве индикатора взять фенолфталеин с pT 9,0, гидроксидная ошибка $\delta OH^- = 2 \frac{10^{-(14-9)}}{0,1} 100\% = 0,02\%$, что подтверждает пригодность фенолфталеина для данного титрования.

Кислотная, или HA-ошибка обусловлена наличием в растворе неоттитрованной слабой кислоты. Эта ошибка определяется отношением

$$\delta HA = \frac{[HA]}{[A^-]},$$

где $[HA]$ — концентрация неоттитрованной кислоты; $[A^-]$ — концентрация оттитрованной.

Процент неоттитрованной кислоты равен $\frac{[HA]}{[A^-] + [HA]} 100\%$, однако в конце титрования $[A^-] \gg [HA]$ и $[A^-] + [HA] \approx [A^-]$, поэтому

$$\frac{[HA]}{[A^-] + [HA]} \approx \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Из выражения константы диссоциации слабой кислоты HA легко получить соотношение

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K},$$

но $[H^+] = 10^{-pT}$, а $K = 10^{-pK}$ и, следовательно,

$$\delta HA = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK-pT}. \quad (10.3)$$

Если ограничить НА-ошибку значением 0,1 %, то это будет означать, что доля неоттитрованной кислоты составит 0,001 от общего количества кислоты (или, что в данном случае одно и то же, от количества оттитрованной кислоты): $\frac{[HA]}{[A^-]} \leq 10^{-3}$. Подставляя это соотношение в уравнение 10.3, получаем $10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$ или, логарифмируя,

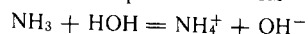
$$pT \geq pK + 3. \quad (10.4)$$

Следовательно, для титрования слабой кислоты, имеющей константу диссоциации K , будут пригодны только те индикаторы, у которых pT на 3 единицы или больше превышает pK . Например, для титрования уксусной кислоты могут быть использованы индикаторы, у которых $pT \geq 4,76 + 3 = 7,76$ и, следовательно, метиловый оранжевый будет явно не подходящим, как это уже было установлено. Условию (10.4) для титрования уксусной кислоты удовлетворяет фенолфталеин ($pT 9,0$). Разумеется, могут быть использованы и многие другие индикаторы, удовлетворяющие условию (10.4), если гидроксидная ошибка не будет превышать заданного предела.

Ализариновый желтый Р имеет $pT 11,0$ и с точки зрения условия (10.4) его можно использовать для титрования уксусной кислоты. Однако гидроксидная ошибка в этом случае составляет по (10.2): $\delta OH^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-11)}}{0,1} 100 \% = 2 \%$, что примерно на порядок превышает обычную погрешность титриметрических определений и, следовательно, для данного титрования этот индикатор рекомендовать не следует.

10.2.3. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Начальная точка такой кривой характеризует равновесие в растворе слабого основания. Если титруется аммиак, то pH раствора будет определяться равновесием



Концентрацию OH^- -ионов в 0,1 М растворе NH_3 можно вычислить по формуле (3.26): $[OH^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \times 10^{-3}$ моль/л, откуда $[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,52 \cdot 10^{-12}$ моль/л и $pH = -(12,88) = 11,12$.

При добавлении к 100,0 мл этого раствора 9,0 мл 0,1 М HCl

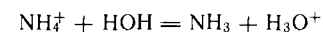
Таблица 10.1. Изменение pH при добавлении 0,1 М HCl к 100,0 мл 0,1 М NH_3

Добавлено 0,1 М HCl , мл	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$	pH
50,0	0,05	0,05	1,0	9,25
91,0	0,009	0,091	0,1	8,25
99,0	$1 \cdot 10^{-3}$	0,099	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,25
99,9	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,25

концентрация NH_3 снизится до 0,009 моль/л, а иона NH_4^+ увеличится до 0,091 моль/л. В результате образуется смесь слабого основания и его сопряженной кислоты, т. е. буферный раствор. Его pH может быть рассчитан по уравнению (3.59) с учетом

(3.13): $pH = 14,00 - 4,75 + \lg \frac{0,091}{0,009} = 10,25$. По этому же соотношению и при условии постоянства объема (100,0 мл) рассчитывается остальная часть кривой титрования вплоть до точки эквивалентности. Результаты расчета представлены в табл. 10.1:

В точке эквивалентности в растворе существует только слабая кислота NH_4^+ , которая находится в протолитическом равновесии с водой:



Концентрация ионов водорода в этом растворе $[H^+] = \sqrt{K_{NH_4^+} c_{NH_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10} = 7,54 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $pH = -(6,88) = 5,12$.

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной кислоты. При добавлении 0,1 мл 0,1 М HCl к 100,0 мл в растворе будет $[H^+] = \frac{0,10 \cdot 0,10}{100,0} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л,

т. е. $pH 4,00$. Добавление 1,0 мл кислоты в тот же объем приведет к $[H^+] = \frac{0,10 \cdot 1,00}{100,0} = 1,00 \cdot 10^{-3}$

моль/л, что соответствует $pH 3,00$. Кривая титрования аммиака, построенная по этим данным, представлена на рис. 10.4. Здесь можно отметить плавное уменьшение pH в ходе титрования и скачок в области точки эквивалентности. Скачок титрования полностью находится в кислой области.

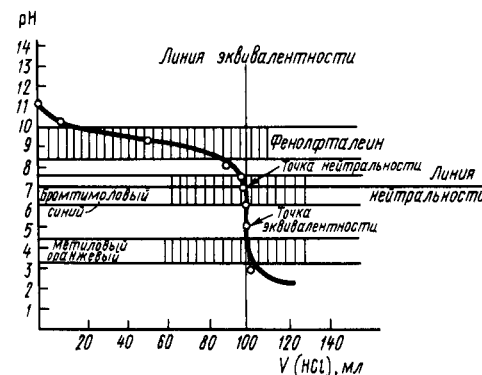


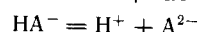
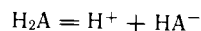
Рис. 10.4. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М NH_3 0,1 М раствором HCl

Точка эквивалентности расположена при рН 5,12 и, очевидно, не совпадает с точкой нейтральности. Скачок титрования 0,1 М аммиака в пределах $\pm 0,1\%$ от точки эквивалентности находится в пределах рН от 6,25 до 4,00 и составляет примерно 2,3 единицы рН, что намного меньше скачка титрования сильной щелочи (6 единиц рН).

10.2.4. Кривые титрования многоосновных (попипротонных) кислот и оснований

Основное различие в расчетах кривой титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, как следствие, с возможным существованием двух или более скачков титрования. Кривая титрования многоосновной кислоты до первой точки эквивалентности рассчитывается по тем же соотношениям, которые использовались для расчета кривой титрования одноосновной кислоты (3.21), (3.58), учитывая диссоциацию многоосновной кислоты только по первой ступени. Возможность титрования кислоты с заданной точностью по первой точке эквивалентности зависит от соотношения ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Рассмотрим с этой точки зрения кислоту H_2A , ступенчатая диссоциация которой



характеризуется константами K_1 и K_2 :

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Титрование кислоты H_2A по первой ступени с погрешностью не большей, чем 1% , означает, что взаимодействие кислоты со щелочью по первой ступени должно пройти не менее чем на 99% , а по второй — не более чем на 1% . Эти условия можно записать в виде соотношений

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \geq \frac{99}{1} \quad (10.5)$$

и

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \leq \frac{1}{99} \quad (10.6)$$

Но из выражения констант диссоциации следует:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \quad (10.7)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (10.8)$$

При сочетании (10.5) с (10.7) и (10.6) с (10.8) получаем:

$$\frac{K_1}{[H^+]} \geq \frac{99}{1} \quad (10.9)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} \leq \frac{1}{99} \quad (10.10)$$

Величины $[H^+]$ в уравнениях (10.9) и (10.10) относятся к одному и тому же раствору и поэтому равны между собой. Деление уравнения (10.9) на (10.10) и последующее упрощение приводят к соотношению

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 99 \cdot 99 \text{ или } \frac{K_1}{K_2} \geq 10^4 \quad (10.11)$$

Отношение (10.11) показывает, что титрование многоосновной кислоты по первой ступени с погрешностью, не большей одного процента, возможно, если вторая константа диссоциации будет на 4 порядка меньше, чем первая. Аналогичный расчет показывает, что если различие в константах диссоциации будет составлять 6 или более порядков, погрешность определения может быть снижена до $0,1\%$.

Например, у фосфорной кислоты H_3PO_4 $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$ и $pK_3 = 12,38$. Вторая константа диссоциации отличается от первой примерно на 5 порядков, следовательно, погрешность титрования фосфорной кислоты по первой ступени будет меньше 1% , но больше, чем $0,1\%$. У щавелевой кислоты $pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,27$, поэтому погрешность титрования щавелевой кислоты по первой ступени будет превышать 1% .

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,100 М H_3PO_4 раствором 0,100 М NaOH. В первой точке кривой титрования по уравнению (3.21) находим: $[H^+] = \sqrt{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и рН 1,55. Уточнение этого приближенного значения практически не требуется, так как на выбор индикатора оно не влияет. После добавления 9,0 мл щелочи равновесная концентрация $H_2PO_4^-$ составит $0,009 + [H^+]$, а недиссоциированной кислоты $[H_3PO_4] = 0,091 - [H^+]$. Подставляем равновесные концентрации в выражение константы диссоциации кислоты по первой ступени:

$$\frac{[H^+](0,009 + [H^+])}{0,091 - [H^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$$

Допуская в первом приближении $[H^+] \ll 0,009$ и, как следствие этого, $0,009 + [H^+] \simeq 0,009$, а $0,091 - [H^+] \simeq 0,091$, получаем $[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,091}{0,009} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ответ показывает,

что допущение $[H^+] \ll 0,009$ моль/л в данном случае не оправдывается. Для получения правильного результата следует использовать метод последовательных приближений или решить квадратное уравнение. Решение квадратного уравнения даст:

$$[H^+] = -\frac{0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\left(\frac{-0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0091} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л и } pH = -(2,28) = 1,72.$$

При добавлении 50,0 мл NaOH в растворе установятся новые равновесные концентрации: $[H^+]$, $[H_2PO_4^-] = 0,05 + [H^+]$ и $[H_3PO_4] = 0,05 - [H^+]$. Тогда можно записать $\frac{[H^+](0,05 + [H^+])}{0,05 - [H^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$. В первом приближении по уравнению (3.58) находим $[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и подставляем это в (3.60):

$$[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 7,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 7,6 \cdot 10^{-3}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Повторяем приближение еще раз:

$$[H^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 5,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 5,6 \cdot 10^{-3}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и } pH = -(3,78) = 2,22.$$

Этим результатом можно ограничиться, так как следующее приближение изменений уже не вызывает. Таким же путем можно получить, что после добавления 90,0 мл NaOH концентрация ионов водорода в растворе стала $6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и pH 3,17, а при добавлении 99,0 мл щелочи $[H^+]$ уменьшилась до $7,0 \cdot 10^{-5}$ (pH 4,15). Добавление 100,0 мл 0,1 М NaOH соответствует первой точке эквивалентности при титровании фосфорной кислоты. В этой точке pH можно рассчитать по формуле (3.56): $pH = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,67$ или $[H^+] = 2,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Если в этот раствор добавить еще 1,0 мл раствора щелочи, что будет соответствовать общему объему NaOH 101,0 мл, равновесные концентрации ионов будут составлять: $[H_2PO_4^-] = 0,099 - [H^+]$; $[HPO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} + [H^+]$. Концентрацию ионов водорода можно рассчитать по формуле (3.58):

$$[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{0,099}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л и } pH = -(\bar{6},79) = 5,21.$$

Этот результат удовлетворяет условию $[H^+] \ll 10^{-3}$ моль/л, поэтому последующие приближения не требуются. Таким же путем можно получить другие точки на кривой титрования до второй точки эквивалентности (табл. 10.2).

Таблица 10.2. Изменение pH при добавлении 0,1 М NaOH к 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4

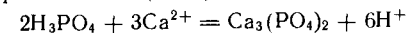
Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$	$[H^+]$	pH
109,0	0,091	0,009	10	$6,2 \cdot 10^{-7}$	6,21
150,0	0,050	0,050	1,0	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
191,0	0,009	0,091	0,10	$6,2 \cdot 10^{-9}$	8,21
199,0	0,001	0,099	0,01	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21

При добавлении 200,0 мл щелочи достигается вторая точка эквивалентности и pH в растворе рассчитывается по соотношению (3.56):

$$pH = \frac{7,21 + 12,38}{2} = 9,80 \text{ или } [H^+] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Участок кривой титрования фосфорной кислоты, соответствующий диссоциации по третьей ступени, рассчитывается аналогично, однако в области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ($4,2 \cdot 10^{-13}$). По полученным данным строим кривую титрования фосфорной кислоты (рис. 10.5).

Как показывает этот рисунок, кривая титрования имеет два четко выраженных скачка титрования. Первый скачок соответствует достижению первой точки эквивалентности, когда кислота оттитровывается по первой ступени, второй скачок характеризует конец титрования кислоты по второй ступени. При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени диссоциации в раствор вводят $CaCl_2$, в результате чего образуется малорастворимый $Ca_3(PO_4)_2$:



а выделившийся H^+ титруют обычным методом.

Интервалы перехода метилового оранжевого и фенолфталеина, нанесенные на рис. 10.5, показывают, что метиловый оранжевый изменяет свой цвет в области первой точки эквивалентности, а фенолфталеин — в области второй. Таким образом, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двухосновную, если использовать фенолфталеин.

Соли слабых многоосновных кислот и щелочных металлов являются слабыми основаниями. Например, в водных растворах карбоната натрия, калия и других щелочных металлов установ-

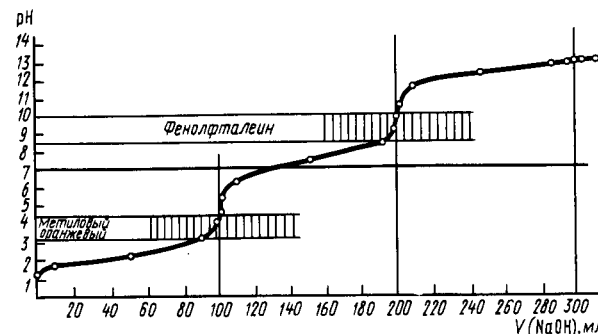
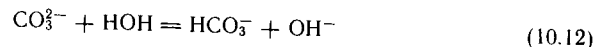


Рис. 10.5. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH

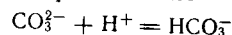
ливается равновесие:



Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,10 М Na_2CO_3 раствором 0,10 М HCl . Расчет протолитических равновесий типа (10.12) см. в разделах 3.5.1 и 3.5.2. Концентрации ионов водорода в 0,10 М Na_2CO_3 (начальная точка кривой титрования) рассчитывается по формуле (3.12):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{0,100}} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л и } \text{pH} = -(\lg 2,2) = 11,66.$$

Если к 100,0 мл 0,10 М Na_2CO_3 добавить 9,0 мл 0,10 М HCl , то в растворе установится равновесие



Это буферный раствор, где CO_3^{2-} — основание, а HCO_3^- — сопряженная кислота и концентрация ионов водорода может быть рассчитана по уравнению (3.58):

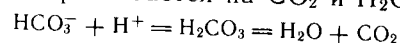
$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0,009}{0,091} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л и } \text{pH} 11,32.$$

Вся остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично. Результаты расчета представлены в табл. 10.3.

В точке эквивалентности, соответствующей стехиометрическому образованию амфолита HCO_3^- , pH находится по формуле (3.56):

$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

После первой точки эквивалентности с протоном взаимодействует HCO_3^- -ион и образуется угольная кислота (избыток которой свыше 0,03 М разлагается на CO_2 и H_2O):



Это также буферный раствор, но HCO_3^- здесь уже основание, а H_2CO_3 — сопряженная кислота.

Равновесная концентрация ионов водорода в этом растворе до второй точки эквивалентности рассчитывается по уравнению

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ моль/л.}$$

Таблица 10.3. Изменение pH при добавлении 0,10 М HCl к 100,0 мл 0,10 М Na_2CO_3

Добавлено 0,10 М HCl , мл	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	$[\text{H}^+]$	pH
50,0	0,05	0,05	1,0	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
91,0	0,009	0,091	10	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
98,0	0,002	0,098	49	$2,35 \cdot 10^{-9}$	8,63

Результаты расчета представлены в табл. 10.4.

Таблица 10.4. Изменение pH при добавлении 0,10 М HCl к 100,0 мл 0,10 М Na_2CO_3

Добавлено 0,10 М HCl , мл	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$	$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$[\text{H}^+]$	pH
109,0	0,091	0,009	0,1	$4,5 \cdot 10^{-8}$	7,35
150,0	0,050	0,050	1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
191,0	0,009	0,091	10	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,35
199,0	0,001	0,099	10^2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	4,35

* Цифры этой колонки условны, поскольку не учитывается растворимость CO_2 в воде.

В точке эквивалентности образуется слабая угольная кислота H_2CO_3 и концентрация ионов водорода в растворе рассчитывается по формуле (3.21): $[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,10} = 2,12 \cdot 10^{-4}$ моль/л или pH 3,67. После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной кислоты. Избыток в 1,0 мл 0,10 М HCl создает в растворе $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. pH 3,0, а 10,0 мл HCl приведут к $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л или pH 2,0. По полученным данным строим кривую титрования Na_2CO_3 (рис. 10.6). Кривая титрования имеет два четко выраженных скачка, соответствующих первой и второй точкам эквивалентности.

Индикаторы и индикаторные ошибки при титровании слабого основания. Из рассмотренных на рис. 10.4 трех индикаторов наиболее подходящим для титрования аммиака, как видно, будет метиловый оранжевый, имеющий рТ 4,0, а наименее подходящим — фенолфталеин, обесцвечивание которого произойдет задолго до точки эквивалентности. В недотитрованных растворах слабого основания, когда рТ больше, чем pH в точке эквивалентности, необходимо контролировать щелочную ошибку титрования, а в перетитрованных растворах — водородную, или H^+ -ошибку. Щелочная, или MOH -ошибка определяется отношением

$$\delta \text{MOH} = \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]}, \quad (10.13)$$

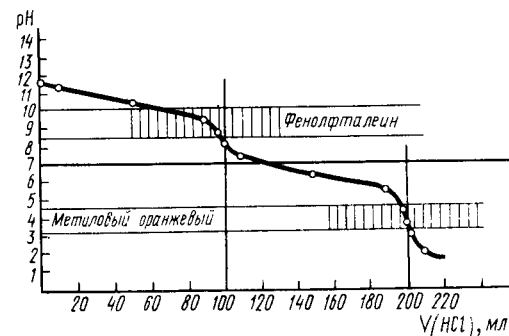


Рис. 10.6. Кривая титрования 0,1 М Na_2CO_3 раствором 0,10 М HCl

где $[\text{МОН}]$ — концентрация неоттитрованного основания;
 $[\text{М}^+]$ — концентрация оттитрованного.

Относительная погрешность за счет неполностью оттитрованного вещества будет равна $\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+] + [\text{МОН}]} 100\%$. Поскольку в

конце титрования $[\text{М}^+] \gg [\text{МОН}]$, то $\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+] + [\text{МОН}]} \approx \frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]}$, откуда и получается формула (10.13).

Выражение для константы диссоциации слабого основания МОН можно представить в виде

$$\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K^b}. \quad (10.14)$$

В момент прекращения титрования с данным индикатором $[\text{Н}^+] = 10^{-pT}$, а

$$[\text{ОН}^-] = 10^{-(14-pT)} \text{ и } K^b = 10^{-pK^b}. \quad (10.15)$$

Подставляя эти соотношения в (10.13) и (10.14), получаем

$$\delta [\text{ОН}^-] = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK^b}} = 10^{pK^b+pT-14}. \quad (10.16)$$

По уравнению (10.16) рассчитывается щелочная ошибка титрования.

Если вместо K^b использовать обычно проводимую в современных справочниках константу диссоциации сопряженной кислоты $K_{\text{НА}}$, связанную с K^b соотношением (3.12), то вместо (10.16) получим

$$\delta \text{МОН} = \frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = 10^{pT-pK_{\text{НА}}} \cdot 100\%. \quad (10.17)$$

Титрование с бромтимоловым синим заканчивается при рН 7,2. Поскольку при титровании аммиака в точке эквивалентности рН 5,12, будет сделана МОН-ошибка: $\delta \text{МОН} = 10^{4,75+7,2-14,0} = 1,0 \cdot 10^{-2}$, т. е. индикаторная ошибка в этом случае составит примерно 1%.

У метилового оранжевого рТ 4,0, поэтому при титровании с этим индикатором раствор аммиака будет перетитрован и, таким образом, сделана Н^+ -ошибка, составляющая по уравнению (10.1): $\delta \text{Н}^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} 100\% = 0,2\%$. Следовательно, метиловый оранжевый является вполне подходящим индикатором.

При титровании Na_2CO_3 по первой ступени с фенолфталеином (рТ 9,0) будет сделана МОН-ошибка, которая рассчитывается по уравнению (10.17): $\delta \text{МОН} = 10^{9,0-10,32} \cdot 100\% = 4,7\%$. Если взять для этого титрования тимоловый синий (рТ 8,4 в щелочной области), то $\delta \text{МОН} = 10^{8,4-10,32} \cdot 100\% = 1\%$. Как видно, применение тимолового синего позволяет получить более точные результаты. Известным достоинством фенолфталеина в этом титровании является его обесцвечивание в точке эквива-

лентности, что позволяет использовать в этом же растворе другой индикатор для титрования по второй ступени. Если для титрования полученного гидрокарбоната взять метиловый оранжевый (рТ 4,0), то $\delta \text{Н} = 2(10^{-4}/0,1)100 = 0,2\%$. Таким образом, Na_2CO_3 можно титровать кислотой до NaHCO_3 с фенолфталеином и до H_2CO_3 с метиловым оранжевым. Титрование по второму скачку будет иметь более высокую точность.

Обычная погрешность титриметрического метода составляет 0,1%. Если принять, что щелочная ошибка равна или меньше этого значения, то, очевидно, $\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} \leq 10^{-3}$. При подстановке этого условия в уравнение (10.16) получаем

$$10^{pK^b+pT-14} \leq 10^{-3} \quad (10.18)$$

или в логарифмической форме

$$pT \leq 11 - pK^b. \quad (10.19)$$

Если вместо K^b взять константу диссоциации сопряженной кислоты $K_{\text{НА}}$ ($K_{\text{НА}}K^b = K_w$), то вместо уравнения (10.19) получим

$$pT \leq pK_{\text{НА}} - 3,0. \quad (10.20)$$

Соотношения (10.19) и (10.20) можно также использовать для выбора индикатора. Если рТ индикатора удовлетворяет условию (10.19) или (10.20) и Н^+ -ошибка не превышает заданного значения, индикатор пригоден для данного титрования. У аммиака $pK^b = 4,75$, поэтому для титрования аммиака будут пригодны индикаторы, у которых в соответствии с уравнением (10.19) $pT \leq 6,25$. Этому условию не удовлетворяют ни фенолфталеин, у которого рТ 9,0, ни бромтимоловый синий, имеющий рТ 7,2, и, следовательно, они для данного титрования с погрешностью 0,1% непригодны. Удовлетворяет соотношению (10.19) метиловый оранжевый, у которого рТ 4,0 и Н^+ -ошибка при титровании 0,1 М раствором кислоты составляет 0,2%. Таким же путем можно подобрать индикатор для титрования Na_2CO_3 и других слабых оснований.

10.2.5. Кривые титрования смеси кислот и смеси оснований

Простейшими смесями этого типа являются смеси сильных кислот, сильной и слабой кислоты и двух слабых кислот. В смеси сильных кислот можно установить только общую суммарную концентрацию кислот, раздельное определение компонентов невозможно. Кривая титрования смеси сильных кислот не отличается от кривой титрования одной сильной кислоты, изображенной на рис. 10.1. Для титрования смеси кислот используют индикаторы, пригодные для определения индивидуальных соединений этого класса.

Титрование сильной кислоты в присутствии слабой и определение обоих компонентов такой смеси возможно, если константа (константы) диссоциации слабой кислоты будет удовлетворять определенным условиям. Выясним, при каких условиях сильная кислота в присутствии слабой может быть оттитрована с относительной погрешностью не более чем 1% (слабая кислота в этот момент прореагирует со щелочью, очевидно, не больше, чем на 1%). Если слабая кислота НА оттитрована не более чем на 1%, то, очевидно, $\frac{[A^-]}{[НА]} \leq \frac{1}{100}$. Из выражения константы диссоциации следует

$$\frac{[A^-]}{[НА]} = \frac{K}{[H^+]}$$

отсюда

$$K \leq 1 \cdot 10^{-2} [H^+]. \quad (10.21)$$

В момент, когда будет оттитровано 99% сильной децимолярной кислоты, концентрация ионов водорода в растворе составит $0,1 \cdot 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. в растворе будет pH 3,0. Константа диссоциации слабой кислоты, рассчитанная по уравнению (10.21), показывает верхний предел величины, при которой возможно определение сильной кислоты с относительной погрешностью не более 1%: $K \leq 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$, т. е. $K \leq 1 \cdot 10^{-5}$. Вполне понятно, что чем меньше константа диссоциации слабой кислоты и чем больше концентрация сильной, тем более точным будет определение сильной кислоты. Критерий $K \leq 1 \cdot 10^{-5}$ показывает, например, что относительная погрешность определения соляной кислоты в присутствии уксусной ($K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) превысит 1%. В присутствии щавелевой ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$) или фосфорной ($K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$) кислоты относительная погрешность определения HCl будет еще больше.

При титровании сильной кислоты в присутствии слабой концентрация ионов водорода в точке эквивалентности определяется диссоциацией слабой кислоты по уравнению (3.21). Расчет последующих точек на кривой титрования ничем не отличается от расчета, приведенного в разделе 10.2.2, поскольку в растворе присутствуют слабая кислота и ее сопряженное основание. Кривая титрования смеси HCl и CH₃COOH

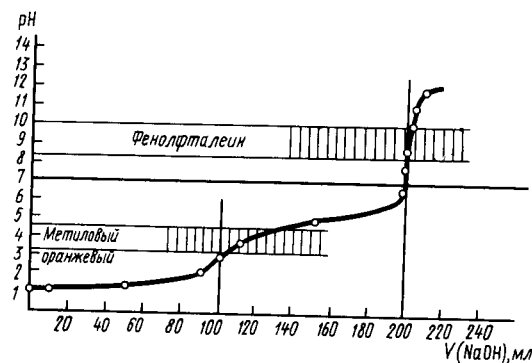


Рис. 10.7. Кривая титрования смеси 0,1 М HCl и 0,1 М CH₃COOH раствором 0,1 М NaOH

представлена на рис. 10.7. На кривой можно видеть два скачка титрования, причем скачок, соответствующий оттитровыванию HCl, невелик.

Таким образом, смесь соляной и уксусной кислот может быть проанализирована с использованием двух индикаторов: метилового оранжевого и фенолфталеина. Титрование с метиловым оранжевым позволяет рассчитать примерное, с относительной погрешностью в несколько процентов, количество соляной кислоты, а по результатам титрования с фенолфталеином — точно определить суммарное содержание обеих кислот.

Титрование смеси двух слабых кислот практически не отличается от титрования двухосновной кислоты, которое подробно рассмотрено в разделе 10.2.4. Определение более сильной кислоты в этой смеси с относительной погрешностью 1% возможно, если константы диссоциации кислот различаются на 4 порядка или больше. Значение pH в точке эквивалентности, соответствующей содержанию более сильной кислоты, рассчитывается по уравнению (3.56). Эти же соотношения используют при расчете кривых титрования различных смесей, содержащих сильные и слабые основания.

10.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Применение цветных индикаторов является широко распространенным и наиболее простым, но не единственным методом определения точки эквивалентности. Наряду с цветными используют также флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы. С большим успехом применяют также различные физико-химические методы: потенциометрию, кондуктометрию, фотометрию, термометрию и др.

Потенциометрические измерения позволяют следить за изменением pH в ходе всего процесса титрования, экспериментально получать кривую титрования и по скачку pH определять точку эквивалентности.

В ходе реакции кислотно-основного взаимодействия существенно изменяется электрическая проводимость раствора, поэтому во многих случаях для обнаружения точки эквивалентности используют кондуктометрические измерения. Эффективно применяют в кислотно-основных методах фотометрическое и термометрическое титрование и некоторые другие. Физико-химические способы фиксирования точки эквивалентности рассмотрены во второй части учебника.

10.4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

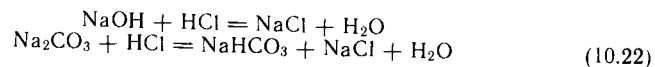
Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической и текстильной промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений, в гидро- и электрометаллургии и т. д.

Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, в том числе солей, которые рассматриваются как заряженные кислоты и основания. Возможно также определение веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами, но вступающих в реакцию с кислотами или основаниями. Объектами анализа являются неорганические и органические оксиды и кислоты — азотная, серная, соляная, фтороводородная, фосфорная, уксусная, щавелевая, салициловая и другие, неорганические и органические основания — оксиды и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, аммиак, амины, аминокислоты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пирофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используются методики обратного титрования и титрования по замещению.

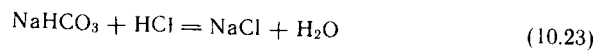
10.4.1. Анализ карбонатных и фосфатных смесей

Возможности и погрешности анализа смесей определяются, в основном, видом кривых титрования отдельных компонентов. Рассмотрим, например, анализ смеси NaOH и Na₂CO₃.

Кривые титрования NaOH (см. рис. 10.2) и Na₂CO₃ (см. рис. 10.7) показывают, что обесцвечивание фенолфталеина (pT 9,0) произойдет в момент, когда NaOH будет полностью оттитрован, а NaCO₃ перейдет в NaCO₃:



На это расходуется объем кислоты V₁ мл. При дальнейшем добавлении кислоты реакция протекает по уравнению



Окончание этой реакции устанавливается по изменению цвета метилового оранжевого. Если V₂ — общий объем кислоты, израсходованный на титрование (по метиловому оранжевому), то разность V₂ — V₁ равна объему кислоты, затраченному на реакцию (10.23). Так как на реакции (10.22) и (10.23) расходуется одно и то же количество кислоты, то 2(V₂ — V₁) равно всему объему кислоты, израсходованному на реакцию с Na₂CO₃. Следовательно, на реакцию с NaOH приходится объем V₂ — 2(V₂ — V₁) = 2V₁ — V₂ мл HCl. По этим данным рассчитывается масса Na₂CO₃:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)}{1000} M(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

и масса NaOH:

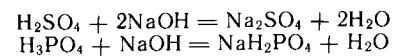
$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) (2V_1 - V_2)}{1000} M(\text{NaOH}).$$

Смесь NaHCO₃ + Na₂CO₃ можно оттитровать также с применением двух индикаторов. Обесцвечивание фенолфталеина будет свидетельствовать об окончании реакции (10.22), на что расходуется V₁ мл HCl, а изменение окраски метилового оранжевого будет говорить о конце реакции (10.23). Если V₂ — общий объем кислоты, затраченный на титрование пробы (с метиловым оранжевым), то объем V₂ — 2V₁ расходуется на титрование присутствующей в исходной смеси NaHCO₃. Отсюда:

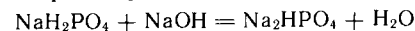
$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2V_1}{1000} M(\text{NaHCO}_3);$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) (V_2 - 2V_1)}{1000} M(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

Аналогично проводится определение смеси серной и фосфорной кислот, фосфатов и других композиций. При титровании смеси H₂SO₄ и H₃PO₄ с метиловым оранжевым идут реакции:



При титровании с фенолфталеином к ним добавляется



Если V₁ — объем NaOH, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, а V₂ — с фенолфталеином, то разность V₂ — V₁ соответствует титрованию H₃PO₄ по второй ступени. Массу H₃PO₄ можно рассчитать по формуле

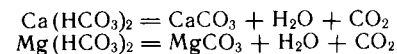
$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) (V_2 - V_1)}{1000} M(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

На титрование H₂SO₄ израсходовано V₁ — (V₂ — V₁) = (2V₁ — V₂) мл щелочи и, следовательно

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) (2V_1 - V_2)}{1000} M(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4).$$

10.4.2. Определение жесткости воды

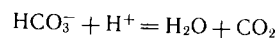
Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и выражают в ммоль/л. Различают карбонатную, или устранимую, жесткость и постоянную. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов. При кипячении они разлагаются:



и жесткость воды устраняется или уменьшается. Карбонатную жесткость поэтому называют устранимой. При кипячении вместе с карбонатами происходит соосаждение и некоторых других со-

лей, поэтому устраняя жесткость несколько превышает карбонатную.

Постоянная жесткость вызывается наличием в воде других солей, кроме гидрокарбонатов, и при кипячении не уменьшается. Сумма карбонатной и постоянной жесткости воды составляет общую жесткость. Карбонатную жесткость определяют титрованием воды соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Если на объем воды $V(\text{H}_2\text{O})$ мл затрачено $V(\text{HCl})$ мл соляной кислоты нормальной концентрации $c(\text{HCl})$, то карбонатная жесткость воды равна

$$\frac{c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Постоянную жесткость определяют методом обратного титрования. К отмеренному объему воды добавляют титрованный раствор Na_2CO_3 и выпаривают досуха. Карбонаты кальция и магния при этом выпадают в осадок. Сухой остаток растворяют в несодержащей CO_2 воде и в полученном растворе определяют количество Na_2CO_3 , не вошедшего в реакцию осаждения карбонатов. Если к объему воды $V(\text{H}_2\text{O})$ мл добавили $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ мл Na_2CO_3 нормальной концентрации $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и на титрование избытка Na_2CO_3 израсходовали $V(\text{HCl})$ мл соляной кислоты нормальной концентрации $c(\text{HCl})$, то постоянная жесткость воды равна:

$$\frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} 1000.$$

Этим методом определяют именно постоянную жесткость воды, а не общую, так как на осаждение карбонатов кальция и магния, присутствующих в воде в виде гидрокарбонатов, Na_2CO_3 не расходуется. Для определения жесткости воды в последнее время успешно применяют комплексонометрические методы.

10.4.3. Определение солей аммония и азота в органических соединениях по Кьельдалю

Ион аммония NH_4^+ — очень слабая кислота ($pK_{\text{NH}_4^+} = 9,24$), поэтому прямое титрование его в растворе с pH-индикатором невозможно. Определяют соли аммония обычно методом обратного титрования и титрования по замещению.

В одном из методов обратного титрования к анализируемому раствору добавляют избыток точно отмеренного титрованного раствора NaOH и нагревают до полного удаления NH_3 из раствора, после чего оставшееся количество щелочи определяют титриметрически с метиловым оранжевым. Фенолфталеин в качестве индикатора не рекомендуется, так как возможно искажение

результата за счет взаимодействия щелочи с CO_2 . Массу аммиака рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} - \frac{c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{1000} \right] M(\text{NH}_3).$$

В другом методе обратного титрования к анализируемому раствору соли аммония добавляют избыток щелочи и выделившийся аммиак отгоняют в определенный заведомо избыточный объем титрованного раствора кислоты. Количество кислоты, оставшейся в растворе после взаимодействия с аммиаком, определяют титрованием щелочью по метиловому оранжевому. Применение фенолфталеина и других индикаторов с $pT > 7$ недопустимо, так как в реакцию могут вступить ионы аммония, присутствующие в растворе. Результат анализа рассчитывают по формуле обратного титрования:

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{1000} - \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} \right] M(\text{NH}_3).$$

Отгонка аммиака используется в широко известном методе определения азота в органических соединениях по Кьельдалю. В простейшем варианте этого метода пробу обрабатывают при нагревании концентрированной серной кислотой в присутствии солей ртути (катализатор), в результате чего органические соединения окисляются до CO_2 и H_2O , а азот переходит в NH_4HSO_4 . После охлаждения к остатку добавляют раствор щелочи и отгоняют NH_3 в отмеренный объем титрованного раствора кислоты, а затем определяют избыток кислоты, не вошедшей в реакцию с аммиаком, и рассчитывают массу азота в пробе по формуле обратного титрования. Методом Кьельдаля можно определять азот в аминах, аминокислотах, алкалоидах и многих других азотсодержащих соединениях. Некоторые соединения можно проанализировать по методу Кьельдаля только после предварительного разложения или восстановления хлоридом олова (II) или цинковой пылью (азотсоединения, производные гидразина и т. д.)

Поглощать выделяющийся аммиак можно раствором борной кислоты. Образующийся борат-ион легко титруется соляной кислотой (по метиловому оранжевому) в присутствии избытка борной. Этот прием можно рассматривать как титрование по замещению.

Еще одним методом определения ионов NH_4^+ является формальдегидный метод, основанный на реакции иона NH_4^+ с формальдегидом:



Количество образующейся кислоты, как показывает уравнение реакции, эквивалентно количеству солей аммония. В анализируемый нейтральный раствор вводят формальдегид и выделившуюся кислоту титруют щелочью по фенолфталеину, так как

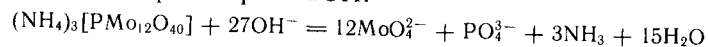
реакция ионов аммония с формальдегидом обратима, но в слабощелочном растворе идет до конца. Определяют поправку на HCOOH , присутствующую в формальдегиде, и результат рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{NH}_3).$$

10.4.4. Определение фосфора

Кривая титрования (см. рис. 10.5) показывает, что фосфорная кислота может быть оттитрована как одно- или как двухосновная. При добавлении CaCl_2 в раствор фосфорной кислоты образуется трехзамещенный малорастворимый фосфат кальция и выделяется эквивалентное количество ионов H^+ , благодаря чему фосфорная кислота титруется как трехосновная. Пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ титруется как двухосновная.

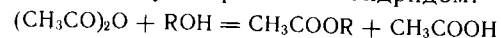
Для определения фосфора в рудах, концентратах и продуктах различной технологической переработки часто используют молибдофосфатный метод с титриметрическим окончанием. В азотнокислой среде фосфор осаждается молибдатом аммония в виде желтого осадка молибдофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, который после фильтрования и промывания растворяется в избытке титрованного раствора NaOH :



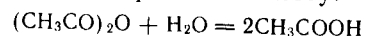
Избыток щелочи оттитровывается кислотой в присутствии фенолфталеина. В реакции титрования кроме избытка NaOH принимают участие ионы PO_4^{3-} и 3NH_3 , что вызывает дополнительный расход кислоты в количестве 4H^+ на каждый атом Р. Молярная масса эквивалента фосфора в этом методе будет составлять поэтому $M(1/23\text{P})$. Малая величина эквивалентной массы в значительной степени компенсирует многие методические недостатки этого способа, связанные с неполнотой оттитровывания аммиака в точке конца титрования с фенолфталеином, улетучиванием аммиака при титровании, поглощением CO_2 из воздуха и т. д.

10.4.5. Определение спиртов

Спирты и многие другие органические вещества могут быть определены методом кислотно-основного титрования по замещению. При анализе спирта RON к пробе добавляют определенный объем раствора уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в пиридине или другом подходящем растворителе, в котором легко и быстро протекает реакция между спиртом и ангидридом:



После окончания этой реакции к раствору добавляют воду для перевода оставшегося ангидрида в кислоту:



и титрованием щелочью определяют общее количество уксусной кислоты, образовавшейся в результате обеих реакций.

Вторую такую же порцию раствора уксусного ангидрида растворяют в воде и вновь определяют количество образовавшейся уксусной кислоты. При взаимодействии уксусного ангидрида со спиртом из одной молекулы ангидрида получается одна молекула уксусной кислоты, а при растворении ангидрида в воде — две молекулы кислоты. Разница в объемах щелочи, затраченной на титрование, дает возможность рассчитать массу

$$\text{спирта } m(\text{RON}) = \frac{c(\text{MOH}) (V_2 - V_1)}{1000} M(\text{RON}), \text{ где } V_1 —$$

объем щелочи, израсходованный на титрование кислоты, которая образовалась при растворении ангидрида в воде после реакции со спиртом; V_2 — объем щелочи, израсходованный на титрование кислоты, которая образовалась при растворении ангидрида в воде.

10.4.6. Неводное титрование

Титрование в неводных и смешанных растворителях открывает возможности аналитических определений, не осуществимых в водном растворе. В неводных растворителях могут быть определены нерастворимые или разлагающиеся в воде соединения, проанализированы без предварительного разделения многие сложные смеси, оттитрованы соединения, кислотные или основные свойства которых в воде выражены очень слабо, и т. д. Расчет кривых титрования во многих неводных растворителях осложняется по сравнению с таким же расчетом для водных растворов неполнотой диссоциации растворенных веществ, образованием ионных пар и т. д. Количественные характеристики этих процессов часто отсутствуют. Сами кривые титрования имеют примерно такой же общий вид, как и кривые титрования водных растворов. Точка эквивалентности в неводных растворах устанавливается также с помощью цветных индикаторов или рН-метров. Конечно, интервал перехода индикаторов и сама их окраска в неводных растворителях могут меняться по сравнению с соответствующими свойствами в водных растворах, однако механизм индикаторного действия сохраняется. В неводных титрованиях обычно применяют те же известные по анализу водных растворов индикаторы — фенолфталеин, метиловый красный и др., широко используют рН-метры, особенно при анализе смесей.

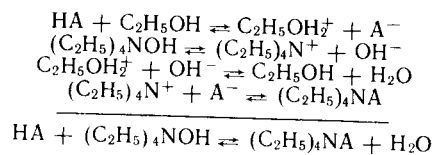
Титрование кислот в неводных растворителях. Сильные минеральные кислоты титруются в среде муравьиной, уксусной и других кислот. Для титрования слабых кислот требуются растворители, обладающие протонакцепторными свойствами и имеющие небольшую константу автопротолиза. Желательна также высокая диэлектрическая проницаемость растворителя. Такими растворителями являются, например, этилендиамин, пиридин,

диметилформамид, ацетон и др. В этих растворителях определяются карбоновые кислоты, фенолы и их смеси. Эффективно используют также для этих титрований метанол, этанол и другие спирты.

В качестве титрантов для определения кислот применяют неорганические и органические основания, ацетаты и алкоголяты щелочных металлов, амины и т. д. Наиболее сильными основными титрантами в неводных растворах являются четвертичные аммониевые основания — гидроксиды тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония и их производные.

Индикаторами при определении кислот являются бромтимоловый синий, пикриновая кислота, феноловый красный, фенолфталеин и др.

Характер равновесий, возникающих при титровании кислот в неводных растворах, показывает следующая схема, где приведены уравнения реакций, протекающих при титровании кислоты НА в этиловом спирте бензольно-метанольным раствором гидроксида тетраэтиламмония:



Таким образом, в неводных растворах могут быть оттитрованы моно- и дикарбоновые кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, неорганические кислоты, а также соединения, обладающие слабокислыми свойствами.

Соли органических оснований, например различных аминов в среде спиртов, ацетона, этилендиамина, уксусного ангидрида и некоторых других растворителей, проявляют кислотные свойства и также могут быть оттитрованы растворами различных оснований.

Титрование оснований в неводных растворителях. Растворители для определения слабых оснований должны обладать протонодонорными свойствами и иметь небольшую константу автопротолиза. Для титрования слабых оснований часто применяются уксусная кислота и ее смеси с уксусным ангидридом, чистый уксусный ангидрид, муравьиная кислота в смеси с уксусной, а также в смеси с нитрометаном, уксусным ангидридом и диоксаном, ацетон, метилэтилкетон и другие кетоны, метиловый, этиловый, пропиловый и другие спирты, диметилсульфоксид и т. д. Широко применяются смешанные растворители, такие, как диоксан — хлороформ, диоксан — уксусная кислота — нитрометан и т. д.

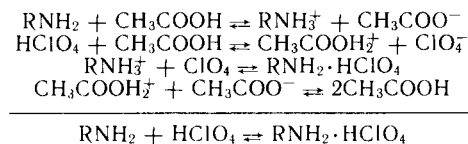
Титрантами при определении оснований являются чаще всего растворы хлорной кислоты, как одной из наиболее сильных в неводных растворах, хлороводородной, алкил- и арилсульфоновых

кислот (*n*-толуолсульфокислота, метансульфокислота и др.), а также растворы азотной, серной, пикриновой и некоторых других кислот.

Наиболее употребительными индикаторами при титровании оснований являются бромфеноловый синий, метиловый желтый, нитрофенолы, тимолфталеин и др.

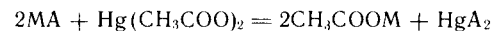
В неводных растворах могут быть определены неорганические основания и многие органические соединения, обладающие основными свойствами, — алифатические, ароматические и гетероциклические амины, диамины и их производные, амиды, имиды, аминоксиды, аминокислоты, фосфины и фосфоноксиды, витаминны, антибиотики и другие фармацевтические препараты.

В процессе титрования оснований в растворе устанавливается несколько равновесий между растворенными частицами, растворителем и продуктами реакции. Например, при титровании амина RNH_2 в безводной уксусной кислоте уксуснокислым раствором хлорной кислоты протекают следующие реакции:



В среде безводной уксусной кислоты оказывается возможным титровать такие слабые основания, как мочевина и тиомочевина, проводить анализ смесей первичных, вторичных и третичных аминов и решать многие другие аналитические задачи.

Хлориды, бромиды, нитраты, сульфаты и другие соли неорганических кислот в безводной уксусной кислоте проявляют основные свойства, однако их прямое титрование затруднительно. В таких случаях действием ацетата ртути их превращают в ацетаты соответствующих металлов



которые легко титруются в безводной уксусной кислоте раствором HClO_4 .

10.5. ОБЩАЯ ОЦЕНКА МЕТОДА

Методы кислотно-основного титрования характеризуются высокой точностью: погрешность рядовых определений составляет 0,1...0,2%. Рабочие растворы устойчивы. Для индикации точки эквивалентности имеется набор разнообразных рН-индикаторов и разработаны различные физико-химические методы: потенциометрические, кондуктометрические, термометрические и др. Область практического применения методов кислотно-основного титрования весьма обширна. Интенсивно развиваются методы кислотно-основного титрования в неводных средах.

Вопросы

1 В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует $pH=7$, $pH<7$, $pH>7$: а) $HNO_3 + NaOH$; б) $HCOOH + NaOH$; в) $HIO_3 + NaOH$; г) $CH_3CH_2COOH + KOH$; д) $NH_3 + HCl$; е) $KOH + HCl$; ж) $H_2NC_6H_4SO_3H + NaOH$; з) $C_6H_5NH_2 + HCl$; и) $C_2H_5N + HCl$; к) $C_2H_5NH_2 + HCl$; л) $KCN + HCl$; м) $Na_2CO_3 + HCl$?

2. Какие факторы или характеристики (константа диссоциации, температура, концентрация растворов, объем титруемого раствора, скорость титрования) влияют: а) на положение точки эквивалентности; б) на величину и положение скачка титрования?

3. В каком случае (из двух сравниваемых) величина скачка титрования будет больше: а) $0,1\text{ M } NH_3 + 0,1\text{ M } HCl$ и $0,1\text{ M } NaOH + 0,1\text{ M } HCl$; б) $0,1\text{ M } CH_3COOH + 0,1\text{ M } NaOH$ и $0,1\text{ M } HCl + 0,1\text{ M } NaOH$; в) $0,1\text{ M } HF + 0,1\text{ M } NaOH$ и $0,1\text{ M } HIO_3 + 0,1\text{ M } NaOH$?

4. Какой из индикаторов (метилловый, оранжевый, фенолфталеин, лакмус) пригоден для титрования: а) $C_6H_5COOH + NaOH$; б) $HCOOH + NaOH$; в) $HNO_3 + NaOH$; г) $NH_3 + HCl$; д) $CH_3NH_2 + HCl$; е) $C_6H_5NH_2 + HCl$; ж) $Na_2CO_3 + HCl$; з) $Na_2CO_3 + 2HCl$; и) $KCN + HCl$; к) $Na_3PO_4 + HCl$; л) $Na_3PO_4 + 2HCl$?

5. Какой индикатор пригоден для титрования: а) $0,1\text{ M } K_2HPO_4 + 0,1\text{ M } HCl$; б) $0,1\text{ M } KH_2PO_4 + 0,1\text{ M } KOH$?

6. Какие индикаторные ошибки следует учитывать при титровании с метиловым оранжевым и фенолфталеином: а) $HCl + NaOH$; б) $CH_3COOH + NaOH$; в) $NH_3 + HCl$; г) $Na_2CO_3 + HCl$?

7. Какие из следующих кислот: H_2CO_3 , H_3Cit , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ можно оттитровать как одно-, двух-, трех-, четырехосновные с погрешностью не более чем 1 %?

8. Определить молярную массу эквивалента H_3PO_4 в методах, основанных: а) на осаждении молибдофосфата аммония, последующем его растворении и титровании; б) на титровании H_3PO_4 в присутствии $CaCl_2$.

9. Написать формулу для расчета титра раствора HCl при титровании K_2HPO_4 с метиловым оранжевым.

10. Написать формулу для расчета титра раствора $NaOH$ по H_3PO_4 при титровании с фенолфталеином.

11. Указать компоненты буферного раствора, образующегося при титровании H_3PO_4 раствором $NaOH$: а) с метиловым оранжевым; б) с фенолфталеином.

12. Как определить содержание: а) K_2CO_3 и $KHCO_3$; б) $NaOH$ и Na_2CO_3 ; в) H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$; г) H_3PO_4 и HCl ;

д) H_3PO_4 и H_2SO_4 при совместном присутствии? Привести расчетные формулы.

13. Раствор, в котором может находиться одно из веществ $NaOH$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 — или одна из смесей — $NaOH + Na_2CO_3$, $NaHCO_3 + Na_2CO_3$, титруется раствором HCl с фенолфталеином (ф-ф) и метиловым оранжевым (м. о), применяемыми последовательно. Какое вещество или какая смесь титруется, если объем израсходованной кислоты составляет:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$V(HCl/ф-ф)$, мл	10	7	18	13	—	20	9	10	—	25	23	18	10
$V(HCl/м.о)$, мл	10	15	6	1	16	—	9	23	15	8	7	—	22

14. Какая методика — прямое или обратное кислотно-основное титрование — используется при определении содержания следующих веществ: KCN , NH_4Cl , NH_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$? Указать применяемые титранты.

15. Реакционная смесь при получении экстракционной и фосфорной кислоты может содержать H_3PO_4 и H_2SO_4 или H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$. Определить состав смеси, если расход раствора $NaOH$ на титрование двух алиquot ее с фенолфталеином (ф-ф) и метиловым оранжевым (м. о) соответственно составляет:

Вариант	1	2	3	4
$V(NaOH/м.о)$, мл	20,12	13,00	11,20	15,80
$V(NaOH/ф-ф)$, мл	32,01	27,80	23,60	24,40

16. Построить кривые титрования и подобрать индикаторы:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
1	$0,1\text{ M } HCOOH$	$0,2\text{ M } KOH$
2	$0,3\text{ M } C_6H_5COOH$	$0,3\text{ M } NaOH$
3	$0,1\text{ M } HF$	$0,1\text{ M } NaOH$
4	$0,1\text{ M } CH_3NH_2$	$0,1\text{ M } HCl$
5	$0,3\text{ M } C_2H_5NH_2$	$0,3\text{ M } HCl$
6	$0,1\text{ M } H_2NCH_2CH_2OH$	$0,1\text{ M } HCl$
7	$0,2\text{ M } (C_2H_5)_2NH$	$0,2\text{ M } HCl$
8	$0,2\text{ M } KCN$	$0,2\text{ M } HCl$
9	$0,1\text{ M } NH_4Cl$	$0,1\text{ M } NaOH$
10	$0,2\text{ M } CH_3COONa$	$0,2\text{ M } HCl$
11	$0,1\text{ M } NH_2CH_2COONa$	$0,1\text{ M } HCl$
12	$0,2\text{ M } Na_2CO_3$	$0,2\text{ M } HCl$
13	$0,1\text{ M } K_2HPO_4$	$0,1\text{ M } HCl$
14	$0,1\text{ M } Na_2H_2EDTA$	$0,1\text{ M } NaOH$
15	$0,1\text{ M } H_2TeO_3$	$0,1\text{ M } NaOH$
16	$0,1\text{ M } H_3PO_4$	$0,1\text{ M } NaOH$



Задачи

1. Какую массу негашеной извести, содержащей 90 % CaO и 10 % индифферентных примесей, требуется взять для анализа,

чтобы на ее нейтрализацию израсходовать 20,00 мл раствора HCl с титром по CaO 0,009000*?

Вычислим массу CaO, которая реагирует с заданным объемом кислоты:

$$m_1 = T(\text{HCl}/\text{CaO})V(\text{HCl}).$$

Масса негашеной извести равна:

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{90} = \frac{T(\text{HCl}/\text{CaO})V(\text{HCl})100}{90} = \frac{0,009000 \cdot 20,00 \cdot 100}{90} = 0,2 \text{ г.}$$

2. На титрование смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия массой 0,4000 г, израсходовали 22,00 мл 0,3000 М HCl. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и K_2CO_3 в смеси.

Если w — массовая доля (%) Na_2CO_3 в смеси, то количество вещества эквивалентов Na_2CO_3 и K_2CO_3 , содержащееся в навеске, равно:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}}w}{100M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} \text{ и } n(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}}(100-w)}{100M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)}.$$

В точке эквивалентности

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}),$$

где $n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl})V_{\text{HCl}}}{1000}$ — количество вещества HCl, затраченное на титрование.

Сочетание этих соотношений дает:

$$\frac{m_{\text{см}}w}{100M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m_{\text{см}}(100-w)}{100M(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000}.$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$\frac{0,4000 \cdot w}{100 \cdot 52,994} + \frac{0,4000(100-w)}{100 \cdot 69,103} = \frac{22,00 \cdot 0,3000}{1000};$$

$$w = 46,12 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 100 - 46,12 = 53,88 \% \text{ K}_2\text{CO}_3.$$

3. Навеску хлорида аммония обработали избытком щелочи. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 0,5120 М HCl и раствор разбавили до 250,0 мл. На титрование 50,00 мл полученного раствора израсходовали 23,73 мл 0,05 М КОН ($K^{**} = 0,9740$). Вычислить массу NH_3 , которая содержалась в хлориде аммония.

Количество вещества HCl в исходном растворе кислоты составляет:

$$n_1' = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

С учетом разбавления этого раствора до 250,0 мл ($V_{\text{общ}}$) найдем количество вещества HCl, взятое для анализа:

$$n_1 = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{аликв}}}{V_{\text{общ}}}.$$

где $V_{\text{аликв}}$ — объем разбавленного раствора HCl, взятый на титрование.

На титрование избытка кислоты израсходовано n_2 моль КОН:

$$n_2 = \frac{c(\text{KOH}) \cdot KV(\text{KOH})}{1000}.$$

Тогда количество вещества аммиака, содержащееся в аликвотной части раствора, равно $n_1 - n_2 = n_3$. Отсюда

$$m(\text{NH}_3) = \left(\frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{аликв}}}{V_{\text{общ}}} - \frac{c(\text{KOH}) \cdot KV(\text{KOH})}{1000} \right) \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{аликв}}} M(\text{NH}_3).$$

Подставляя численные значения, получаем

$$m(\text{NH}_3) = \frac{(0,5120 \cdot 50,00 \cdot 50,00/250 - 0,05 \cdot 0,9740 \cdot 23,73)}{1000} \cdot \frac{250}{50,00} \cdot 17,03 = 0,3375 \text{ г.}$$

4. Можно ли с точностью $\pm 0,1 \%$ оттитровать 0,02 М NaOH 0,02 М раствором HCl с индикаторами: а) фенолфталеином (рТ9,0); б) метиловым оранжевым (рТ4,0)?

а) Точка эквивалентности достигается при рН7,0. По окончании титрования с фенолфталеином (рН9,0) в растворе еще имеется неоттитрованная сильная щелочь, что вызывает OH^- -ошибку:

$$\text{OH}^- \text{-ошибка} = \frac{-10^{-14} + \text{pT}V_2}{cV_1} \cdot 100 = \frac{-10^{-14} + \text{pT}2V_1}{cV_1} \cdot 100;$$

$$\text{OH}^- \text{-ошибка} = \frac{-10^{-14} + 9 \cdot 2V_1}{0,02} \cdot 100 = \frac{-10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100 = -0,1 \%.$$

Ошибка мала, следовательно, фенолфталеин вполне пригоден для этого титрования.

б) Титрование с метиловым оранжевым заканчивается при наличии в растворе некоторого избытка сильной кислоты (рН 4,0), т. е. будет наблюдаться H^+ -ошибка (со знаком «+», так как раствор перетитрован):

$$\text{H}^+ \text{-ошибка} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{0,02V_1} \cdot 100 = 1 \%.$$

Большая ошибка не позволяет использовать метиловый оранжевый в данном титровании.

5. Пересчитать концентрации по данным таблицы.

Вариант	Дано	Вычислить молярную концентрацию раствора	Вариант	Дано	Вычислить титр раствора
1	$T(\text{NaOH}) = 0,004020$	NaOH	8	$\alpha(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,09812$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
2	$T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,01353$	HCl	9	$T(\text{HCl}) = 0,03798$	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O})$
3	$T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002914$	NaOH	10	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,005643$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
4	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,02174$	NaOH	11	$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003645$	$T(\text{NaOH})$
5	$T(\text{NaOH}) = 0,003992$	NaOH	12	$\alpha(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01; K = 0,9123$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
6	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O}) = 0,004615$	HCl	13	$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004852$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
7	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,004087$	NaOH	14	$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1; K = 0,9808$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4), T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$

* Титр выражен в г/мл.

** K — поправочный коэффициент к молярной концентрации.

Ответ: 1) 0,1005 моль/л; 2) 0,2412 моль/л; 3) 0,1039 моль/л; 4) 0,5431 моль/л; 5) 0,09981 моль/л; 6) 0,09798 моль/л; 7) 0,1021 моль/л; 8) 0,002751 г/мл; 9) 0,04906 г/мл; 10) 0,004932 г/мл; 11) 0,003999 г/мл; 12) 0,0004474 г/мл; 13) 0,002774 г/мл; 14) $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004810$ г/мл; $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,003923$ г/мл.

6. В 500,0 мл раствора содержится 2,658 г Na_2CO_3 . Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$ и $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ при нейтрализации этого раствора: а) до CO_2 ; б) до NaHCO_3 . Ответ: $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005316$; а) 0,1003 н., $f_{\text{экв}} = 1/2$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,003658$; б) 0,05016 М; $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,001829$.

7. К 550,0 мл 0,1925 М HCl прибавили 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора. Ответ: 0,2307 М; 0,008412 г/мл.

8. Какой объем 4,000 М HCl надо прибавить к 500,0 мл раствора HCl с титром по CaO 0,08400, чтобы получить раствор с титром по CaO , равным 0,09000? Ответ: 135 мл.

9. Какой объем HCl ($\rho = 1,19$ г/см³) необходим для приготовления 1,0 л 0,1 М раствора? Ответ: 8,0 мл.

10. Из навески гидроксида натрия массой 8,50 г, содержащего кроме NaOH 4,00 % Na_2CO_3 и 8,00 % H_2O , приготовили 1 л раствора. Определить молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если Na_2CO_3 нейтрализуется до H_2CO_3 . Ответ: 0,1934 н. ($f_{\text{экв}} = 1/2$).

11. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора HCl , если на титрование 0,4217 г буры израсходовано 17,50 мл этой кислоты. Ответ: 0,1264 М; 0,004608 г/мл.

12. Для определения молярной концентрации эквивалента H_2SO_4 к 10,00 мл ее добавили избыток BaCl_2 . Масса полученного осадка BaSO_4 после фильтрования, прокаливания и взвешивания составила 0,2762 г. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и его титр. Ответ: 0,2367 н; 0,01161 г/мл.

13. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH . Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ответ: 0,1038 М; 0,004673 г/мл.

14. Определить $T(\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$ раствора гидроксида калия, используемого при определении P_2O_5 в суперфосфате, если на титрование 18,00 мл 0,1 М HCl ($K = 0,9064$) израсходовано 19,32 мл KOH (H_3PO_4 титруется до KH_2PO_4). Ответ: 0,05993 г/мл.

15. Навеску щелочи массой 0,5341 г, содержащей 92,00 % NaOH и 8,00 % индифферентных примесей, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Определить молярную концентрацию кислоты, $T(\text{HCl})$ и $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$, если на титрование 15,00 мл раствора NaOH израсходовали 19,50 мл кислоты. Ответ: 0,09454 М; $T(\text{HCl}) = 0,003447$; $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,003781$.

16. Определить молярную концентрацию раствора KOH , если на титрование 15,00 мл его израсходовали 18,70 мл раствора HCl ($T(\text{HCl}) = 0,002864$). Ответ: 0,09792 моль/л.

17. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г NaOH , чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл HCl ($T(\text{HCl}) = 0,003800$). Ответ: 500 мл.

18. Вычислить концентрацию N_2O_5 в г/л раствора HNO_3 , если на титрование 20,00 мл раствора кислоты израсходовано 21,12 мл 0,1120 М NaOH . Ответ: 6,387 г/л.

19. На титрование раствора, полученного из навески щавелевой кислоты массой 0,1371 г, израсходовано 22,10 мл 0,09842 М NaOH . Сколько молекул кристаллизационной воды содержалось в исходном препарате кислоты? Ответ: 2,0.

20. Какую массу щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20,00 мл 0,1 М NaOH ? Ответ: 0,13 г.

21. Какую массу вещества, содержащего 90 % Na_2CO_3 и индифферентные примеси, нужно взять, чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым израсходовать 20,00 мл 0,1 М HCl ? Ответ: 0,12 г.

22. На титрование навески NaOH массой 0,09978 г израсходовали 22,00 мл HCl . Определить титр раствора HCl по Na_2O . Ответ: 0,003514 г/мл.

23. Навеску фосфорной кислоты массой 2,604 г ($\rho = 1,68$ г/см³) перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,00 мл NaOH . Определить молярную концентрацию раствора NaOH . Ответ: 0,1000 моль/л.

24. Какую массу KH_2PO_4 нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1 М KOH ? Ответ: 0,27 г.

25. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH ($K = 0,9519$). Определить массовую долю (%) фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 . Ответ: 87,52 % H_3PO_4 ; 63,39 % P_2O_5 .

26. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического KOH , израсходовали 27,45 мл раствора HCl ($T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,07862$). Вычислить массовую долю (%) KOH в образце. Ответ: 95,86 %.

27. Вычислить массовую долю (%) свободного SO_3 в oleуме, если на титрование 1,200 г oleума в присутствии метилового оранжевого израсходовали 49,25 мл 0,5202 М NaOH . Ответ: 20,85 %.

28. После сжигания навески колчедана массой 0,1400 г выделившийся сернистый газ поглотили раствором H_2O_2 , на титрование образовавшейся серной кислоты израсходовали 24,86 мл

0,1500 М NaOH. Вычислить массовую долю (%) серы в колчедане. *Ответ:* 42,70 %.

29. Проба для анализа представляет собой смесь чистых солей Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Для нейтрализации 0,1000 г этой смеси до CO_2 израсходовали 22,00 мл раствора HCl. Определить молярную концентрацию кислоты, если содержание Na_2CO_3 в смеси 37,00 %. *Ответ:* 0,07318 г/моль.

30. На нейтрализацию 0,2140 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,00 мл 0,2000 М раствора HCl. Вычислить массовые доли (%) CaCO_3 и BaCO_3 в смеси. *Ответ:* 39,44 % CaCO_3 ; 60,56 % BaCO_3 .

31. Навеску неизвестного вещества массой 2,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,4455 М HCl. Определить, что входило в состав анализируемого вещества: KOH или NaOH. *Ответ:* KOH.

32. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,3251 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,40 мл 0,1000 М HCl, а на титрование такой же аликвоты с метиловым оранжевым — 18,80 мл кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце. *Ответ:* 88,58 %.

33. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl массой 0,4478 г, потребовалось 18,80 мл 0,1998 М раствора HCl. При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 40,00 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и NaHCO_3 в образце. *Ответ:* 88,91 % Na_2CO_3 ; 9,00 % NaHCO_3 .

34. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,4000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора с метиловым оранжевым израсходовали 19,20 мл раствора HCl ($T(\text{HCl}) = 0,003600$). Такую же пробу раствора обработали 2 М BaCl_2 до полного осаждения карбонатов и при титровании с фенолфталеином израсходовали 18,00 мл раствора HCl. Определить массовую долю (%) Na_2CO_3 в препарате. *Ответ:* 2,62 %.

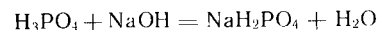
35. Пробу объемом 5,00 мл смеси соляной и фосфорной кислот разбавили до 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,20 мл 0,1012 М NaOH; при титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином израсходовали 34,70 мл раствора NaOH. Какая масса HCl и H_3PO_4 содержится в 100,0 мл смеси? *Ответ:* 1,26 г HCl; 32,73 г H_3PO_4 .

36. Пробу суперфосфатной пульпы объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл, 25,00 мл фильтрата оттитровали 13,00 мл 0,1020 М KOH в присутствии метилового оранжевого. Затем продолжили титрование с фенолфталеином до розовой окраски, затратив 14,80 мл раствора KOH. Вычислить концентрацию

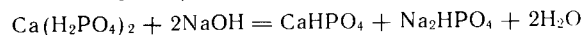
H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в пульпе. *Ответ:* 259,88 г/л H_3PO_4 ; 42,97 г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

37. При получении экстракционной фосфорной кислоты пробу реакционной массы объемом 10,00 мл разбавили до 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 20,12 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$), а на титрование такого же объема с фенолфталеином — 32,01 мл NaOH. Вычислить концентрацию H_2SO_4 и H_3PO_4 (г/л). *Ответ:* 80,67 г/л H_2SO_4 ; 232,90 г/л H_3PO_4 .

38. Пробу экстракционной фосфорной кислоты объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 11,20 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004014$):

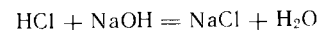


а на титрование такой же пробы с фенолфталеином

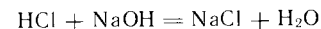


23,60 мл NaOH. Вычислить концентрации H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в реакционной массе (г/л). *Ответ:* 275,36 г/л H_3PO_4 ; 35,23 г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

39. Навеску фосфорного удобрения массой 2,500 г после соответствующей обработки разбавили водой до 250,0 мл. Порцию раствора объемом 100,0 мл пропустили через катионит в H^+ -форме. Фильтрат и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 100,0 мл этого раствора с бромкрезоловым зеленым израсходовали 12,87 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,017$):

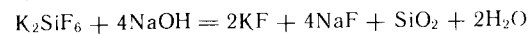


Такую же пробу оттитровали со смешанным индикатором, затратив 24,85 мл NaOH:



Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в удобрении. *Ответ:* 43,24 %.

40. Из навески фторapatита массой 1,000 г выделили фтор дистилляцией. Дистиллят нейтрализовали раствором NaOH до pH 3,5. Затем горячий раствор K_2SiF_6 оттитровали 9,85 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,023$) с фенолфталеином:



Вычислить массовую долю (%) фтора в образце. *Ответ:* 2,87 %.

41. При анализе рассола 5,00 мл его пропустили через колонку с катионитом в H^+ -форме, вытекающий раствор и промывные

воды собрали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и раствор довели до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,46 мл 0,1 М NaOH ($K = 0,9612$). Вычислить концентрацию NaCl в рассоле (г/л). *Ответ:* 259,2 г/л.

42. Какую массу NaNO_3 следует взять для анализа, чтобы после восстановления NO_3^- выделившийся аммиак мог быть поглощен 40,0 мл 0,1 М HCl и избыток кислоты оттитрован 20,0 мл 0,1 М NaOH? *Ответ:* 0,17 г.

43. Навеску соли аммония массой 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 1,072 М HCl и избыток кислоты оттитровали 25,40 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004120$). Вычислить массовую долю (%) NH_3 в образце. *Ответ:* 86,82 %.

44. Навеску удобрения, содержащего 26,05 % азота, массой 1,290 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и выделившуюся кислоту оттитровали 24,22 мл раствора NaOH. На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH. *Ответ:* 0,1011 моль/л.

45. Для определения аммонийного азота навеску удобрения массой 2,635 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид, выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,003987$). На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Вычислить массовую долю (%) азота в удобрении. *Ответ:* 9,65 %.

46. Определить постоянную жесткость воды, если к 100,0 мл исследуемой воды прибавили 20,00 мл раствора Na_2CO_3 ($T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}) = 0,003000$), смесь прокипятили и после отделения осадка карбонатов кальция и магния избыток Na_2CO_3 оттитровали 17,30 мл раствора HCl (20,00 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентны 21,00 мл раствора HCl). *Ответ:* 3,766 ммоль/л ($1/2\text{Ca}^{2+} + 1/2\text{Mg}^{2+}$).

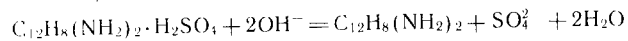
47. В каком объеме соляной кислоты ($T(\text{HCl}) = 0,003638$) нужно растворить навеску CaCO_3 массой 0,1234 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовать 19,50 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002910$)? *Ответ:* 45 мл.

48. К навеске Na_2CO_3 массой 0,1032 г прилили 50,00 мл 0,09496 М HCl, избыток кислоты оттитровали 24,80 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,298$) по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце. *Ответ:* 21,49 %.

49. К смеси солей SrCO_3 и Li_2CO_3 массой 0,4789 г добавили 40,00 мл 0,5100 М HCl. Избыток кислоты оттитровали 20,00 мл NaOH ($T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,01825$) по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%) SrCO_3 и Li_2CO_3 . *Ответ:* 39,59 % SrCO_3 ; 60,41 % Li_2CO_3 .

50. Навеску сплава массой 0,1938 г растворили в соляной кислоте и магний осадил гидрофосфатом натрия в среде аммонийного буфера. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1 М HCl ($K = 0,9981$); на обратное титрование с метиловым оранжевым израсходовали 18,00 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004000$). Определить массовую долю (%) Mg в сплаве. *Ответ:* 20,01 %.

51. Из раствора объемом 20,00 мл получили в кислой среде осадок бензидинсульфата. Осадок растворили в горячей воде и оттитровали 18,45 мл 0,1022 М NaOH:



Определить концентрацию сульфата натрия в исходном растворе (г/л). *Ответ:* 6,70 г/л.

52. К раствору соли лантана объемом 20,00 мл прилили избыток раствора аммиака. Осадок гидроксида лантана растворили в 40,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 19,55 мл 0,1108 М NaOH. Определить концентрацию лантана (г/л) в исходном растворе. *Ответ:* 4,246 г/л.

53. Калий из навески карналлита массой 0,8372 г осадил в виде калиевой соли дипикриламином. Осадок растворили в ацетоне, прибавили 50,00 мл 0,1046 М HCl и после удаления ацетона избыток HCl оттитровали 22,34 мл 0,1124 М раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) KCl в карналлите, пересчитать это содержание на K_2O . *Ответ:* 24,21 % KCl, 15,30 % K_2O .

54. К навеске Na_3PO_4 массой 0,1000 г прибавили 25,00 мл 0,2000 М H_2SO_4 . На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15,00 мл раствора NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH. *Ответ:* 0,5853 моль/л.

55. Какой объем 0,1012 М HCl прибавили к навеске Na_3PO_4 массой 0,2000 г, если на титрование полученного раствора с фенолфталеином затратили 25,00 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,003400$)? *Ответ:* 33,05 мл.

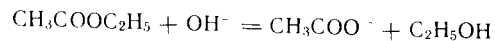
56. Навеску смеси чистых солей $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HPO_4 массой 2,506 г обработали 21,60 мл 0,2500 М раствора HCl; избыток кислоты оттитровали 18,50 мл 0,1500 М раствора NaOH с фенолфталеином. Вычислить массовую долю (%) компонентов смеси. *Ответ:* 39,82 % $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 60,18 % Na_2HPO_4 .

57. Навеску апатитовой муки массой 5,000 г после кипячения с царской водкой перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и раствор в колбе довели водой до метки. Из мерной колбы взяли 5,00 мл фильтрата и осадил PO_4^{3-} в виде молибдофосфата аммония. Полученный осадок растворили в 50,00 мл 0,2000 М KOH, избыток которого оттитровали 30,00 мл 0,1971 н. H_2SO_4 ($f_{\text{нн}} = 1/2$) до обесцвечивания фенолфталеина. Вычислить массовую долю P_2O_5 в образце. *Ответ:* 12,61 %.

58. Навеску чугуна массой 3,458 г после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 200,0 мл.

Из 25,00 мл полученного раствора фосфор осадили в виде молибдофосфата аммония. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1075 М раствора NaOH. На титрование избытка щелочи в присутствии фенолфталейна израсходовали 20,45 мл 0,1 М HNO_3 ($K=0,9817$). Вычислить массовую долю (%) фосфора в анализируемом чужуне. *Ответ:* 1,05 %.

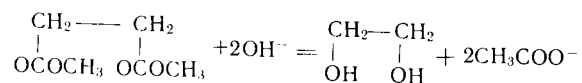
59. Спиртовой раствор этилацетата объемом 10,00 мл разбавили до 100,0 мл. Аликвоту раствора объемом 20,00 мл прокипятили в колбе с обратным холодильником с 40,00 мл 0,0546 М раствора KOH:



По охлаждении избыток щелочи оттитровали 12,43 мл 0,0467 М раствора HCl. Какая масса этилацетата содержалось в 100 мл исходного раствора? *Ответ:* 7,064 г.

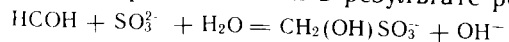
60. К спиртовому раствору винилацетата объемом 1,000 мл добавили 15,00 мл 0,02000 М NaOH. Смесь нагрели и после охлаждения оттитровали избыток щелочи 12,85 мл 0,02000 М раствора HCl. Вычислить содержание (г/л) винилацетата (молекулярная масса 86,09) в растворе. *Ответ:* 3,702 г/л.

61. К навеске раствора массой 1,000 г, содержащего этиленгликоль, добавили уксусный ангидрид и нейтрализовали раствором NaOH по фенолфталейну. Для омыления образовавшегося эфира ввели 25,00 мл раствора NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,04020$):



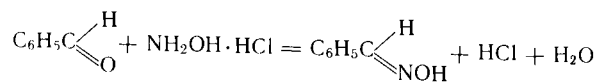
смесь прокипятили и после охлаждения избыток щелочи оттитровали 10,20 мл раствора HCl ($T(\text{HCl}) = 0,03798$). Вычислить массовую долю (%) этиленгликоля (молекулярная масса 62,07) в растворе. *Ответ:* 45,03 %.

62. Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия, образовавшиеся в результате реакции



ОН-ионы оттитровали 22,45 мл 0,1000 н. ($f_{\text{экв}} = 1/2$) раствора серной кислоты. Вычислить концентрацию CH_2O (г/л) в исходном растворе. *Ответ:* 269,64 г/л.

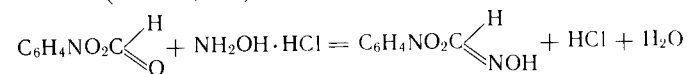
63. Для определения бензальдегида навеску массой 0,4728 г обработали раствором солянокислого гидросиламина:



и выделившуюся соляную кислоту оттитровали 19,45 мл 0,25 М NaOH ($K = 0,9845$). На титрование солянокислого гидросиламина в холостом опыте израсходовали 1,75 мл того же раство-

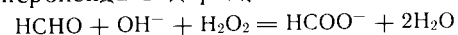
ра NaOH. Вычислить массовую долю (%) бензальдегида ($M = 106,13$ г/моль) в исходном продукте. *Ответ:* 97,79 %.

64. Какую массу продукта, содержащего 98 % м-нитробензальдегида ($M = 151,13$ г/моль), нужно взять на анализ, чтобы после добавления к ней солянокислого гидросиламина выделившуюся соляную кислоту можно было оттитровать 20,00 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,048$):



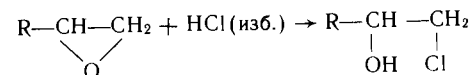
Ответ: 0,3232 г.

65. Навеску пестицида, содержащего 20,86 % формальдегида, массой 3,017 г обработали 50,00 мл 1,0 М NaOH ($K = 0,9022$) в присутствии пероксида водорода:



Избыток щелочи оттитровали раствором HCl ($T(\text{HCl}) = 0,03798$). Какой объем HCl затратили на титрование? *Ответ:* 23,19 мл.

66. Навеску эпоксидной смолы массой 0,5248 г растворили в ацетоне и добавили 50,00 мл 0,1 М раствора HCl ($K=0,9816$):



На титрование избытка кислоты израсходовали 18,45 мл NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004060$). Вычислить массовую долю (%) эпоксидных групп в смоле. *Ответ:* 24,90 %.

67. Какую массу 2,5-динитрофенола $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$ следует взять для определения азота по Кьельдалю, чтобы выделившийся аммиак мог быть поглощен 50,0 мл 0,2 н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и избыток кислоты оттитрован 20,0 мл 0,2 М NaOH? *Ответ:* 0,55 г.

68. Из навески бензанилида массой 0,8842 г аммиак отогнали в колбу, содержащую 50,00 мл 0,05 М H_2SO_4 ($K = 1,071$). На титрование избытка кислоты израсходовали 18,05 мл NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004020$). Вычислить массовую долю (%) азота и основного компонента $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ ($M = 197,24$ г/моль) в образце. *Ответ:* 5,61 % N; 78,98 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$.

69. Какую массу фенола, содержащего около 3 % индифферентных примесей, нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее в среде метилэтилкетона израсходовать 5,0 мл 0,1 М бензолиметанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония? *Ответ:* 0,04851 г.

70. Навеску анилина массой 1,300 г растворили в 100,0 мл безводной уксусной кислоты. На титрование 5,0 мл раствора израсходовали 6,80 мл 0,1 М HClO_4 в диоксане. Вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце. *Ответ:* 2,57 %.

71. Навеску биохимического лигнина массой 0,0500 г раство-

рили в диметилформамиде и оттитровали 5,20 мл 0,03 М бензольного раствора метилата калия. Определить массовую долю (%) фенольных ОН-групп в образце. *Ответ: 5,81 %.*

72. К навеске гвоздичного масла массой 0,0997 г добавили этилендиамин и оттитровали ее 9,50 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора метилата натрия. Определить массовую долю (%) фенола в навеске. *Ответ: 89,68 %.*

73. Какую массу гидрофталата калия нужно растворить в мерной колбе вместимостью 100,00 мл, чтобы на титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовать 10,00 мл 0,1 М ($K = 1,082$) раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте? *Ответ: 2,205 г.*

74. На титрование 0,1758 г салициловокислого натрия, содержащего индифферентные примеси, в среде ледяной уксусной кислоты израсходовали 9,87 мл 0,1 М ($K = 1,1008$) раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Определить массовую долю (%) основного вещества в препарате. *Ответ: 98,95 %.*

75. Вычислить индикаторную ошибку титрования:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант	Индикатор	pT
1	0,01 М HCl	0,01 М NaOH	Фенолфталеин	9
2	0,1 М NaOH	0,1 М HCl	Метиловый красный	5
3	0,1 М NaOH	0,1 М HCl	Тимолфталеин	10
4	0,2 М HCl	0,2 М NaOH	Метиловый красный	5
5	0,1 М HCl	0,2 М NaOH	Метиловый красный	5
6	0,01 М NH_3	0,01 М HCl	Метиловый оранжевый	4
7	0,01 М NH_3	0,01 М HCl	Тимолфталеин	10
8	0,1 М HCOOH	0,1 М NaOH	Метиловый оранжевый	4
9	0,1 М HF	0,1 М NaOH	Фенолфталеин	9

Ответ: 1) 0,2 %; 2) 0,02 %; 3) -0,2 %; 4) -0,01 %; 5) -0,015 %; 6) 2 %; 7) -85,05 %; 8) -35,90 %; 9) 0,02 %.

Глава 11

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Перед изучением этой главы необходимо повторить материал о протекании реакций комплексообразования в растворе (см. гл. 4).

11.1. МЕРКУРИМЕТРИЯ

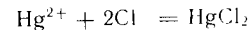
Основной реакцией в меркуриметрии является реакция взаимодействия



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$ и некоторые другие ионы.

Наиболее часто применяемым рабочим раствором в методе меркуриметрии является раствор нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, точ-

ную концентрацию которого устанавливают по титрованному раствору NaCl в результате титрования по реакции



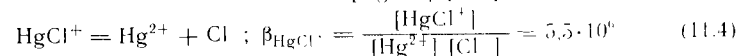
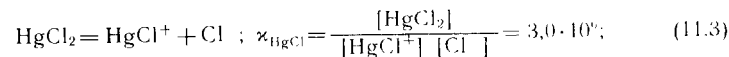
Равновесие при титровании хлорида раствором нитрата ртути (II) будет определяться концентрациями реагентов и константой устойчивости HgCl_2 :

$$\beta_{\text{HgCl}_2} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = 1,7 \cdot 10^{13} \quad (11.2)$$

Найдем, как будут изменяться концентрации ионов Hg^{2+} и Cl^- при титровании 100,0 мл 0,1 М NaCl раствором 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Для простоты расчета будем считать, что объем раствора останется постоянным и равным 100,0 мл. Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в растворе будем считать диссоциированным нацело, так же как и NaCl.

В первой точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлен, $[\text{Cl}^-] = 0,10$ моль/л и $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-] = 1,0$. Добавим к этому раствору 10,0 мл 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При расчете кривой титрования ограничимся учетом только процесса (11.1), поскольку это равновесие в условиях титрования является доминирующим. Если равновесную концентрацию ионов Hg^{2+} при $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 10,0$ мл обозначить через x , то равновесная концентрация HgCl_2 будет $\frac{0,05 \cdot 10,0}{100,0} - x = 0,005 - x$, а хлорид-ионов составит $[\text{Cl}^-] = 0,1 - 2(0,005 - x) = 0,09 + 2x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы устойчивости HgCl_2 (11.2): $\beta_{\text{HgCl}_2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} - x}{(0,09 + 2x)^2 x} = 1,7 \cdot 10^{13}$ и находим $x = [\text{Hg}^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-14}$ моль/л. Таким же путем рассчитываются другие точки на кривой титрования (табл. 11.1).

В точке эквивалентности в растворе существуют только HgCl_2 и продукты ее ступенчатой диссоциации:



При расчете равновесия (11.3) обозначим $x = [\text{Cl}^-] =$

Таблица 11.1. Изменение pHg при добавлении 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ к 100,0 мл 0,1 М NaCl

Добавлено $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$[\text{Cl}^-]$	pCl	$[\text{HgCl}_2]$	$[\text{Hg}^{2+}]$	pHg
50,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,025	$5,9 \cdot 10^{-14}$	12,23
90,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	0,045	$2,6 \cdot 10^{-14}$	10,58
99,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,0495	$2,9 \cdot 10^{-14}$	8,54
99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0	0,04995	$2,9 \cdot 10^{-14}$	6,54

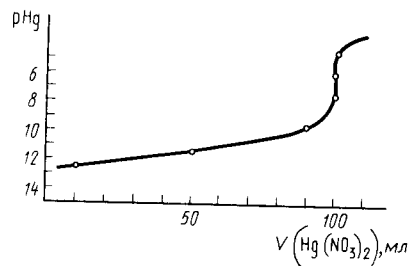


Рис. 11.1. Кривая титрования 100,00 мл 0,1 М NaCl раствором 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

$= [\text{HgCl}^+]$, а $[\text{HgCl}_2] = 0,05 - x$ и подставим эти значения в выражение ступенчатой константы устойчивости: $\frac{0,05 - x}{x^2} = 3,0 \cdot 10^6$, откуда $x = 1,3 \cdot 10^{-4}$. В равновесии (11.4) обозначим $x = [\text{Hg}^{2+}]$; $[\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-4} + x$ и $[\text{HgCl}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} - x$ и подставим в выражение константы устойчивости: $\frac{1,3 \cdot 10^{-4} - x}{x(1,3 \cdot 10^{-4} + x)} = 5,5 \cdot 10^6$, откуда $x = 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

При дальнейшем добавлении $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ происходит реакция $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}^{2+} = 2\text{HgCl}^+$

в результате которой равновесная концентрация ионов Hg^{2+} несколько уменьшается по сравнению с $5,0 \cdot 10^{-5}$, рассчитанной по простому разбавлению. Кривая титрования, построенная по этим данным, представлена на рис. 11.1.

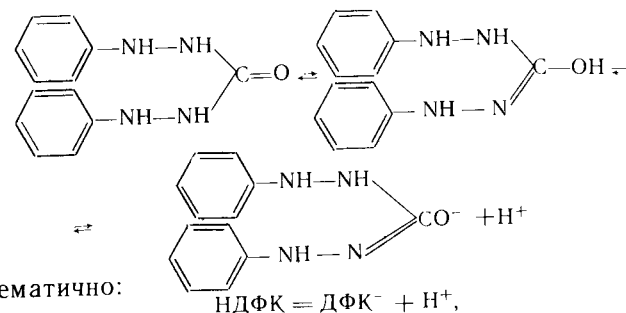
Как видно, в области точки эквивалентности происходит резкое изменение концентрации ионов ртути, т.е. наблюдается скачок титрования.

Величина скачка титрования зависит от константы устойчивости образующегося комплекса и концентрации реагентов. Реакция образования HgCl_2 экзотермична, поэтому с ростом температуры константа устойчивости HgCl_2 будет уменьшаться и, следовательно, будет уменьшаться скачок титрования. Устойчивость бромидных комплексов ртути намного выше, чем хлоридных ($\lg \beta_{\text{HgBr}^-} = 9,05$; $\lg \beta_{\text{HgBr}_2} = 17,33$), поэтому скачок титрования при меркуриметрическом определении бромид-ионов будет больше, чем при определении хлорид-ионов. С уменьшением концентрации хлорида или бромида скачок титрования уменьшается. Точку эквивалентности можно определить с помощью индикаторов.

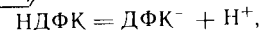
Метод меркуриметрии стал широко применяться в аналитической практике после введения в качестве индикатора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который с ионом ртути (II) образует белый мелкокристаллический осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ($\text{PR} = 1,0 \cdot 10^{-9}$).

Существенным достоинством нитропруссида остается возможность прямого определения хлорида с этим индикатором в сильноокислых средах.

Эффективными индикаторами меркуриметрии оказались дифенилкарбазид и дифенилкарбазон. Эти вещества являются слабыми кислотами и ведут себя в растворе как кислотно-основные индикаторы. В растворе дифенилкарбазида существует равновесие

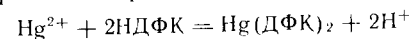


или схематично:

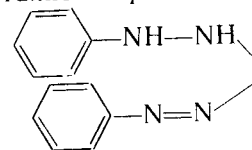


где ДФК^- — анион дифенилкарбазида.

Ионы Hg^{2+} в нейтральной или слабокислой среде образуют с этим индикатором сине-фиолетовое соединение:



Примерно такие же равновесия существуют в растворе дифенилкарбазона



Хорошие результаты с этим индикатором получаются при титровании в области рН 1,5...2,0. Известны и другие индикаторы — дифенилкарбазид-дисульфат, флороглуцин, азопроизводные 8-оксихинолина и т. д.

Одним из наиболее важных практических применений меркуриметрии является определение хлорид-иона в природных и сточных водах, а также анализ различных кристаллических хлоридов металлов и композиций, содержащих хлорид-ион.

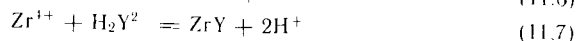
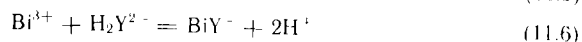
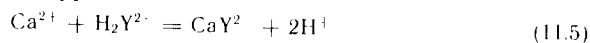
Успешно используется этот метод при анализе биологических жидкостей, медицинских проб и т. п. объектов. Хлор в органических соединениях можно определить меркуриметрически после соответствующей обработки пробы (сжигания в кислороде или сплавления). Этим методом можно определять также бромиды, тиоцианаты и цианиды различных металлов, используя дифенилкарбазон в качестве индикатора.

Прямые меркуриметрические определения хлорид- и бромид-ионов выполняются с погрешностью, не превышающей 0,1%; погрешность других меркуриметрических методов составляет 0,3...0,5 %.

11.2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (ХЕЛАТОМЕТРИЯ)

Хотя число различных комплексонов в настоящее время, по видимому, составляет не одну сотню, под термином «комплексометрия», или «хелатометрия», обычно имеются в виду реакции титрования солями этилендиаминтетрауксусной кислоты, чаще всего двухзамещенной натриевой солью $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, широко известной под торговым названием трилон Б.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям:



Как видно, независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и происходит выделение двух ионов водорода.

Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам.

Соотношения (11.5)–(11.7) показывают, что степень протекания реакции зависит от pH раствора. Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде. Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе. Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, как, например, Fe^{3+} , могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

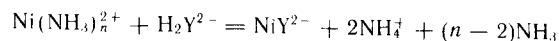
11.2.1. Рабочие растворы

Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3 % влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно готовить по точной навеске (с учетом 0,3 % H_2O). Однако обычно его титр устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте. Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01...0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л.

11.2.2. Кривые титрования

Как показывают уравнения реакций (11.5) – (11.7), при титровании ЭДТА происходит выделение ионов водорода, для связывания которых в анализируемый раствор вводят аммиачный буфер или щелочь.

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,010 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии аммонийного буфера с pH 9,0 и концентрацией аммиака 0,2 моль/л раствором ЭДТА концентрации также 0,010 моль/л, считая, что объем раствора при титровании остается постоянным и равным 100,0 мл и ионная сила не меняется. Ионные равновесия в этой системе рассматривались в разделе 4.5. Будем считать, что основная реакция титрования протекает по схеме



В расчете будем использовать условную константу устойчивости NiY^{2-} , считая, что условную равновесную концентрацию никеля составляют все ионы Ni^{2+} (II), не связанные в комплексе NiY^{2-} , а условную равновесную концентрацию Y^{4-} – все частицы Y^{4-} , не связанные в этот же NiY^{2-} .

Рассчитаем условную константу устойчивости NiY^{2-} по соотношению (4.23). Сначала найдем α -коэффициенты в условиях титрования:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}} = 1 + 4,7 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 + 6,2 \cdot 10^{-4} (0,2)^2 + 2,5 \cdot 10^{-6} (0,2)^3 + 3,0 \cdot 10^{-7} (0,2)^4 + 1,3 \cdot 10^{-8} (0,2)^5 + 1,0 \cdot 10^{-9} (0,2)^6 = 1,2 \cdot 10^0$$

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{1,0 \cdot 10^{-9}}{5,5 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^2}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-8}} + \frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^3}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-8} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3}} + \frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^4}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-8} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 19,2$$

Затем подставляем значения в уравнение (4.23):

$$\beta_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{4,2 \cdot 10^{18}}{1,9 \cdot 10^5 \cdot 19,2} = 1,8 \cdot 10^{12} \quad (11.8)$$

В первой точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлялся, концентрация ионов никеля равна $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $\text{pNi}' = 2,00$. При добавлении 10,0 мл 0,010 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ концентрация образовавшегося комплекса NiY^{2-} будет равна $\frac{0,010 \cdot 10,0}{100,0} - x = 1,0 \cdot 10^{-3} - x$, где x – концентрация лиганда, не связанного в NiY^{2-} ; концентрация ионов никеля, не связанных в этот комплекс, составит $0,010 - (1,0 \cdot 10^{-3} - x) = 0,009 + x$. Подставляем эти концентрации в выражение условной константы устойчивости (4.23) и (11.8):

$$\frac{1,00 \cdot 10^{-3} - x}{(9,0 \cdot 10^{-3} + x)x} = 1,8 \cdot 10^{12}$$

и находим $x = 6,2 \cdot 10^{-14}$, т. е. $[\text{Ni}^{2+}]' = 9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\text{pNi}' = 2,05$.

Концентрации участников реакции титрования, рассчитанные таким же путем при разном количестве добавленного титранта, составляют (табл. 11.2):

В точке эквивалентности $[\text{Ni}^{2+}]' = [\text{Y}^{4-}]' = x$, поэтому $\frac{1,0 \cdot 10^{-2} - x}{x^2} = 1,8 \cdot 10^{12}$, откуда $x = 7,4 \cdot 10^{-8}$, т. е. $\text{pNi}' = 7,13$.

Добавление после точки эквивалентности избытка в 0,1 мл $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ создает в растворе концентрацию $[\text{Y}^{4-}]' = \frac{0,1 \cdot 0,01}{100,0} =$

Таблица 11.2. Изменение pNi' при добавлении 0,010 М ЭДТА к 100,0 мл 0,010 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при pH 9,0 и $c_{\text{NH}_3} = 0,2$ моль/л

Добавлено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, мл	$[\text{NiY}^{2-}]$	$[\text{Y}^{4-}]'$	$[\text{Ni}^{2+}]'$	pNi'
50,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
90,0	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
99,0	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
99,9	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00

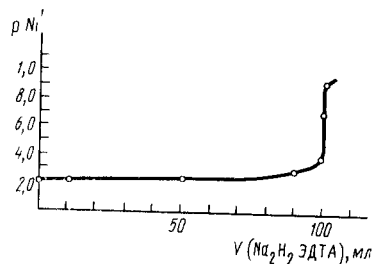


Рис. 11.2. Кривая титрования 100,0 мл 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при рН 9 в присутствии $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ раствором 0,01 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$

и вся кривая, характеризует изменение условной концентрации иона никеля $[\text{Ni}^{2+}]'$ в ходе титрования. Истинная концентрация ионов никеля $[\text{Ni}^{2+}]$ в растворе в любой точке кривой титрования, включая в область скачка, может быть рассчитана по соотношению (4.20) с помощью коэффициента $\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}^{2+}]'}{\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}}}$$

Величина скачка титрования зависит от констант устойчивости образующихся комплексов в растворе и концентрации реагентов. Суммарный эффект устойчивости комплексов и концентрации «вспомогательного» лиганда (в данном случае аммиака) отражается условной константой устойчивости. Чем меньше условная константа устойчивости, тем меньше скачок титрования. Численное значение условной константы устойчивости определяется истинной константой устойчивости комплекса, образующегося при титровании, константами устойчивости с «вспомогательным» лигандом и рН раствора. В данном случае чем больше концентрация аммиака и выше устойчивость аммиачных комплексов, тем меньше будет скачок титрования. Например, при концентрации аммиака в 1 моль/л α -коэффициент иона никеля будет равен:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 1 + 4,7 \cdot 10^2 + 6,2 \cdot 10^4 + 2,5 \cdot 10^6 + 3 \cdot 10^7 + 1,3 \cdot 10^8 + 1,0 \cdot 10^8 = 2,64 \cdot 10^8$$

Условная константа устойчивости $\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$ при том же рН раствора (рН 9,0) по уравнению (4.23) будет равна:

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{4,2 \cdot 10^{18}}{2,64 \cdot 10^8 \cdot 19,2} = 8,3 \cdot 10^8$$

В присутствии 1 М NH_3 скачок титрования будет намного меньше, так как условная константа устойчивости уменьшилась больше чем на три порядка по сравнению с этой величиной в 0,2 М NH_3 .

$= 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а содержание ионов никеля в этом растворе будет равно $[\text{Ni}^{2+}]' = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{12}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л или $\text{pNi}' = 9,26$. Построенная по этим данным кривая титрования представлена на рис. 11.2. Как видно, в области точки эквивалентности происходит резкое изменение концентрации ионов никеля (скачок титрования), которое можно заметить с помощью соответствующих индикаторов.

Этот скачок титрования, как

11.2.3. Индикаторы

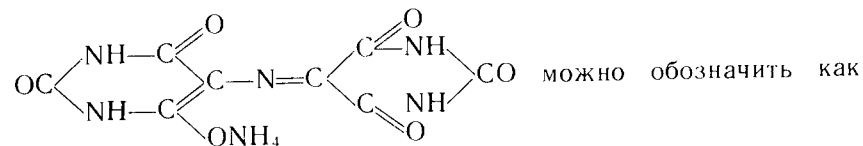
В первых титриметрических методиках с применением ЭДТА использовались обычные кислотно-основные индикаторы. К нейтральному раствору соли металла добавлялся избыток титрованного раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$:



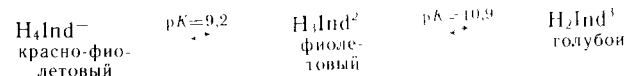
Выделившиеся ионы водорода оттитровывались щелочью. Вполне понятно, что такие методики могли быть применены к очень небольшому кругу металлов. Этот метод сохранил некоторое практическое значение до настоящего времени.

Бурное развитие комплексонометрии связано с открытием так называемых металлоиндикаторов — веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. Первым индикатором этого типа был мурексид, открытие которого было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что изменение окраски вызывается реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха.

Мурексид — аммонийная соль пурпуровой кислоты — изменяет свою окраску в зависимости от рН раствора и в присутствии некоторых катионов. Структурную формулу индикатора



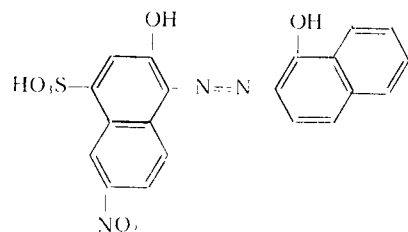
$\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$, и равновесия в растворе мурексида представить схемой:



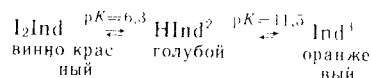
С ионами Ca^{2+} мурексид образует соединение красного цвета, с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} — желтого.

При комплексонометрическом определении с мурексидом, например никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса NiH_4Ind^+ в фиолетово-голубую, присущую свободному индикатору при этом рН. Для ускорения реакции титрования процесс проводят при нагревании до $\sim 40^\circ\text{C}$.

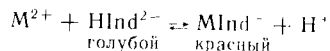
Одним из наиболее широко применяемых в комплексонометрии индикаторов является эриохром черный Т, относящийся к азокрасителям и имеющий в молекуле хелатообразующие ОН-группы:



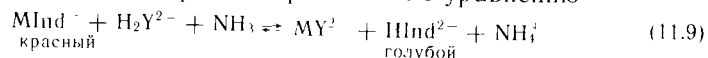
Протон сульфогруппы в растворе диссоциирует практически нацело. Последующее отщепление протонов от OH^- -групп приводит к изменению цвета индикатора. Окраска эриохром черного Т зависит от pH раствора:



Доминирующий в аммиачном растворе анион HPd^{2-} взаимодействует с ионами металла, образуя окрашенное в красный или фиолетовый цвет соединение:



При титровании с эриохром черным T в аммиачной среде вблизи точки эквивалентности процесс протекает по уравнению



В точке эквивалентности окраска раствора изменяется от красно-фиолетовой до голубой.

С эриохром черным Т окрашенные соединения образуют многие (свыше 20) катионы, однако методами титрования могут быть определены лишь некоторые — их число не превышает десятка. Некоторые катионы, как, например, Hg^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} и др., образуют с ним очень прочный комплекс и реакция типа (11.9) не происходит или протекает очень медленно. Расчетами и опытом установлено, что определяемый элемент с Y^{4-} должен образовывать примерно на порядок более прочное соединение, чем с индикатором. Отклонения в обе стороны нежелательны, так как при небольшой устойчивости комплекса с индикатором титрование закончится преждевременно, а если разница в устойчивости будет недостаточна велика, растворы будут перетитроваться. Практически с эриохром черным Т можно титровать Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и другие катионы.

Водные растворы эриохром черного Т неустойчивы и при хранении разлагаются. Более устойчивы растворы близкого аналога эриохром черного Т—кальмагита, отличающегося отсутствием в молекуле группы NO_2 . Индикаторные свойства этих веществ практически одинаковы.

Для титрования в кислой среде используют индикаторы из числа некоторых трифенилметановых красителей. Многие катио-

ны (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} и др.) можно титровать с помощью таких индикаторов, как ксиленоловый оранжевый или пирокатехиновый фиолетовый. Применяют также специфические реактивы, образующие окрашенные соединения с определяемым ионом, как, например, сульфосалициловая кислота или тиоцианат при титровании Fe^{3+} , тиомочевина при титровании Bi^{3+} и т. д. Общее число индикаторов комплексонометрии довольно велико. Индикаторную погрешность титрования, возникающую из-за несовпадения концентрации в точке эквивалентности и в точке конца титрования, можно рассчитать следующим образом.

В точке конца титрования общие концентрации определяемого иона $c(M)$ и титранта $c(Y)$ будут равны:

$$c(M) = [M]' + [MY];$$

$$c(Y) = [Y]' + [MY]$$

Или с учетом условных констант устойчивости

$$c(M) = [M]' + \beta'[M]'[Y]' \quad (11.10)$$

И

$$[Y]' = \frac{[ML]}{[M]'\beta'} = \frac{c(M) - [M]'}{[M]'\beta'} \quad (11.11)$$

Выражение для относительной погрешности титрования Δ имеет вид

$$A = \frac{c(Y) - c(M)}{c(M)} = \frac{[Y]' - [M]'}{c(M)}. \quad (11.12)$$

Подставляем в уравнение (11.12) соотношения (11.10) и (11.11):

$$A = \frac{\frac{c(M) - [M]'}{[M]'} B' - [M]'}{c(M)} = \frac{c(M) - [M]'}{c_M [M]'} B' - \frac{[M]'}{c(M)}.$$

Вблизи точки эквивалентности $c(M) \gg [M]'$, поэтому $c(M) - [M]' \simeq c(M)$ и, следовательно,

$$\lambda = \frac{1}{[M']\beta'} - \frac{[M]'}{c(M)}. \quad (11.13)$$

Уравнение (11.13) показывает, что чем меньше условная константа устойчивости β' и концентрация определяемого иона $c(M)$, тем больше погрешность титрования. Можно подсчитать, например, какое минимальное значение должна иметь условная константа устойчивости, чтобы катион M концентрации 10^{-2} моль/л можно было оттитровать с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$.

Подстановка цифр в уравнение (11.13) даст: $0,01 = \frac{1}{10^{-5}\beta'} - \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$, откуда $\beta' = 1,0 \cdot 10^6$.

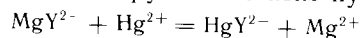
11.2.4. Практическое применение

Высокая устойчивость координационных соединений ионов металлов с Y^{3-} открывает принципиальную возможность титриметрического определения большой группы катионов. В зависимости от устойчивости координационных соединений с титрантом и с индикатором, а также от других особенностей реагирующей системы применяют методы как прямого титрования, так и титро-

вания по остатку и по замещению. Прямым титрованием с различными индикаторами определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и другие элементы. Однако, несмотря на кажущуюся простоту реакции образования координационного соединения с комплексонами, многие элементы не могли быть определены прямым титрованием. Причиной являлось или отсутствие подходящего индикатора в тех условиях, в которых ион существует в растворе, или недостаточная скорость реакции комплексообразования при обычной температуре, или «блокирование» индикатора в результате слишком высокой прочности комплекса катион-индикатор по сравнению с комплексом катион-комплексон или еще какие-либо особенности.

Довольно широкое распространение получили различные методики с использованием комплексоната магния. Устойчивость MgY^{2-} сравнительно невелика ($\lg \beta = 9,12$) поэтому при титровании почти любой смеси катионов магний будет титроваться последним. Изменение окраски при титровании магния с эриохром черным Т фиксируется очень четко. Сочетание этих свойств было использовано для разработки нескольких методик.

В одной из них к раствору определяемого элемента перед титрованием добавляют небольшое и известное количество соли магния. Так как магний титруется последним, индикатор эриохром черный Т не изменит окраски, пока не будут оттитрованы все другие катионы, образующие более устойчивые комплексы. В другом варианте этой методики к анализируемому раствору перед титрованием добавляют некоторое количество комплексоната магния. Присутствующие катионы вытесняют магний из его комплекса и титрование будет закончено лишь после того, как будут оттитрованы все катионы и последним — магний. Расход титранта в этом случае будет связан только с количеством определяемых элементов и не будет зависеть от количества введенного комплексоната магния. Логическим развитием этой методики является титрование по замещению при определении катионов, образующих очень устойчивые комплексы с индикатором (таких, как, например, Hg^{2+} , Cu^{2+} и др. с эриохром черным Т) и тем самым блокирующих индикатор. При анализе таких катионов к раствору добавляют заведомый избыток комплексоната магния и выделившийся магний титруют обычным путем:



Широко используется в комплексонометрии и обратное титрование. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора ЭДТА и не вступивший в реакцию избыток определяют титрованием солью магния или цинка. Методом обратного титрования определяют, например, Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др. Чаще всего это элементы, блокирующие индикатор или реагирующие с ЭДТА при обычной температуре слишком медленно. При определении медленно реагирующих с ЭДТА ионов алюминия, хрома и некоторых других после добавления к пробе избыт-

ка комплексона раствор нагревают до кипения для более быстрого протекания реакции комплексообразования и после охлаждения избыток ЭДТА оттитровывают в аммонийном буфере солью цинка с эриохром черным Т.

В настоящее время комплексонометрические методики разработаны для анализа очень многих объектов. Для определения одного и того же элемента предложены десятки методик, различающихся способом выделения определяемого элемента или маскировки мешающих, условиями и способом собственно комплексонометрического титрования и другими особенностями.

Определение жесткости воды. Определение жесткости воды было первым практически важным применением ЭДТА в аналитической химии. Жесткость воды, как уже отмечалось ранее, характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и выражают в ммоль/л. Содержание этих элементов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере 0,01 М раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного Т как индикатора и рассчитывают по формуле

$$\frac{c(Na_2H_2Y) V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

где $V(H_2O)$ — объем воды, взятый для титрования, мл.

Тяжелые металлы предварительно осаждают в виде сульфидов или маскируют цианидом. Жесткость воды, обусловленную содержанием солей кальция, можно определить титрованием пробы с мурексидом в щелочной среде и далее по разности рассчитать жесткость, связанную с присутствием солей магния. Титрованию Mg^{2+} и Ca^{2+} не мешает большое содержание NaCl, поэтому эти элементы можно комплексонометрически определять в морской воде.

Определение Mg^{2+} и Ca^{2+} в различных растворах и материалах. На результаты комплексонометрического титрования Mg^{2+} и Ca^{2+} в аммонийном буфере с эриохром черным Т не влияет содержание сахара, поэтому метод используют для определения этих элементов в различных соках на сахароваренных заводах и предприятиях пищевой промышленности. Комплексонометрически определяют кальций и магний в технологическом контроле на предприятиях бумажной промышленности (анализ сульфитных и других щелоков). При анализе известняка, доломита, магнезита, силикатов, цементов, руд и т. д. комплексонометрическое определение кальция и магния проводят, как и обычно, после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов. Большое практическое значение имеют быстрые комплексонометрические методы определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвах, удобрениях, растительных и животных тканях, молоке, крови и т. д. Кальций в случае необходимости определяют титрованием в щелочной среде с мурексидом, а содержание магния рассчитывают по разности.

Комплексонометрический анализ различных сплавов, руд и концентратов. При комплексонометрическом анализе сложных объектов используют обычные приемы химического разделения (осаждение, ионный обмен, экстракция и т. д.) и маскировки (цианидом, фторидом, триэтанололамином, оксикислотами и другими реагентами), но почти все компоненты определяют комплексонометрическим титрованием. Например, при анализе сплавов цветных металлов, содержащих медь, свинец, цинк и алюминий (бронзы, латуни и т. д.), медь определяют иодометрически, а свинец и цинк — комплексонометрически после оттитровывания меди. Перед определением свинца цинк маскируют цианидом, алюминий — фторидом и титрование производят в присутствии соли магния. Затем демаскируют цинк, связанный в цианидный комплекс, раствором формалина и титруют ЭДТА.

Определение сульфата, фосфата и других анионов. Определение многих анионов основано на осаждении их малорастворимых соединений титрованным раствором какого-либо катиона, избыток которого затем оттитровывается ЭДТА. Сульфат по этой методике определяют осаждением BaSO_4 хлоридом бария и последующим комплексонометрическим титрованием избытка ионов Ba^{2+} по специальной методике. Фосфат осаждают в виде MgNH_4PO_4 и оставшееся в растворе количество магния определяют комплексонометрически. Можно, разумеется, растворить осадок MgNH_4PO_4 в кислоте и после, например, ионообменного отделения фосфата определить магний с помощью ЭДТА.

Анализ органических соединений. Общая идея комплексонометрического определения органических соединений состоит в количественном выделении анализируемого вещества в виде соединения с цинком или кадмием. После выделения можно комплексонометрически определить не вошедшее в реакцию количество ионов цинка или кадмия или найти их содержание в осадке. Например, 8-оксихинолин и его производные можно количественно осадить в виде цинковой соли и избыток ионов цинка в растворе определить комплексонометрически. Гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ в различных препаратах определяют осаждением координационного соединения состава $[\text{Cd}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4](\text{SCH})_4$ при добавлении к пробе тиоцианата кадмия. В фильтрате после отделения осадка определяют содержание кадмия с помощью комплекса.

Физико-химические методы установления точки эквивалентности в комплексонометрии. Различные физико-химические методы обычно используют для установления оптимальных условий титрования. Кроме того, с помощью физико-химических методов можно проводить определения элементов, для которых еще не найдены цветные индикаторы, а также определять несколько элементов в одном растворе без предварительного химического разделения. Потенциометрическое титрование комплексоном выполняют с помощью ионоселективных электродов или используют инертные электроды из благородных металлов (Pt, Au), реаги-

рующие на изменения окислительно-восстановительного потенциала систем. Например, в системе $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ резкое изменение концентрации ионов Fe^{3+} в точке эквивалентности вызывает скачок потенциала, легко фиксируемый экспериментально. С помощью биметаллической пары электродов платина — вольфрам можно титриметрически определять свинец, медь, цинк, никель, кадмий и другие элементы. Широко применяют амперометрическое титрование ЭДТА для определения Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др. Используют кондуктометрическое, фотометрическое, термометрическое и некоторые другие виды титрования комплексоном с физико-химической индикацией точки эквивалентности.

11.2.5. Общая оценка метода

Среди титриметрических методов, основанных на реакциях комплексообразования, наибольшее значение имеют реакции с применением комплексонов. Устойчивые координационные соединения с комплексонами образуют почти все катионы, поэтому методы комплексонометрии универсальны и применимы к анализу широкого круга разнообразных объектов. Рабочие растворы устойчивы. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации: потенциометрические, амперометрические, фотометрические, гермометрические и др. Точность титриметрических определений составляет $\sim 0,2\text{--}0,3\%$. Методы комплексонометрического титрования непрерывно совершенствуются. Синтезируются новые типы комплексонов, обладающих повышенной селективностью, и новые индикаторы. Расширяются области применения комплексонометрии.

?

Вопросы

1. Вывести формулу для вычисления $p\text{Bг}$ при титровании $0,1\text{ M KBr}$ $0,1\text{ н.}$ раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100,0 и 100,1 %.
2. Как зависит величина скачка титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации и pH среды?
3. Вывести формулы для вычисления $p\text{Ca}$ при титровании $0,01\text{ M CaCl}_2$ $0,01\text{ M}$ ЭДТА, если определяемое вещество оттитровано при pH 10,0 на 99,9; 100,0 и 100,1 %.
4. В каком случае величина скачка титрования будет наибольшей и в каком — наименьшей, если титруют раствором ЭДТА: а) $0,01\text{ M}$ растворы MgSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 при pH 10; б) $0,1\text{ M}$ и $0,01\text{ M}$ растворы ZnSO_4 при pH 11?
5. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммиачного буфера?
6. Почему определение катионов с зарядом $3+$ и $4+$ с помощью ЭДТА проводят в кислой среде?

7. В каких условиях (рН, температура, среда) следует проводить прямое титрование раствором ЭДТА при определении: а) Ca^{2+} с мурексидом; б) Bi^{3+} с пирокатехиновым фиолетовым; в) Cu^{2+} с ПАН; г) Zn^{2+} с эриохром черным Т; д) Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой?

8. В каких условиях (рН, температура, среда) следует проводить обратное титрование с использованием раствора ЭДТА при определении: а) Mn^{2+} , если избыток ЭДТА титруют стандартным раствором ZnSO_4 ; б) SO_4^{2-} , если избыток стандартного раствора BaCl_2 титруют раствором ЭДТА в присутствии комплексоната Mg^{2+} ; в) Al^{3+} , если избыток ЭДТА титруют стандартным раствором CuSO_4 ?

9. В каких условиях (рН, температура, среда) следует проводить титрование раствором ЭДТА по методу замещения: а) Ba^{2+} в присутствии комплексоната Mg^{2+} ; б) Al^{3+} в присутствии комплексоната Mg^{2+} ?

10. В чем сущность комплексонометрического определения ортофосфатов в удобрениях с использованием $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$?

11. Как с помощью условных констант устойчивости учитывают рН при расчете кривой титрования комплексом III?

12. Как с помощью условных констант устойчивости учитывают присутствие второго лиганда: а) цианида; б) аммиака при расчете кривой титрования комплексом III?

13. Как с помощью условных констант устойчивости определить оптимальные по рН условия титрования 0,01 М раствором ЭДТА: а) 0,01 М CaCl_2 ; б) 0,01 М MgCl_2 ; в) 0,01 М SrCl_2 ; г) 0,01 М BaCl_2 ?

14. Как с помощью условных констант устойчивости определить оптимальные по $c(\text{NH}_3)$ при заданном значении рН условия титрования 0,02 М раствором ЭДТА: а) 0,02 М ZnCl_2 при рН 9,0; б) 0,02 М CdCl_2 при рН 10,0; в) 0,02 М NiCl_2 при рН 11,0; г) 0,02 М CoCl_2 при рН 10,0; д) 0,02 М CuCl_2 при рН 9,0?

15. Вычислить условные константы устойчивости комплексов с ЭДТА в присутствии цианид-иона или аммиака и оценить возможность раздельного титрования компонентов в смеси: а) Cu^{2+} и Pb^{2+} при рН 11, $p\text{CN} 1,0$; б) Zn^{2+} и Pb^{2+} рН 10 $p\text{CN} 2,0$; в) Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} рН 10,0 $p\text{CN} 1,0$; г) Cu^{2+} и Ca^{2+} при рН 10,0; $p\text{NH}_3 2,0$; д) Cd^{2+} и Mg^{2+} при рН 11,0; $p\text{NH}_3 3,0$; е) Ni^{2+} и Ca^{2+} при рН 11,0; $p\text{NH}_3 2,0$.

16. Как провести последовательное комплексонометрическое определение компонентов смеси: а) Fe^{3+} , Al^{3+} ; б) Bi^{3+} , Pb^{2+} ; в) Zn^{2+} , Mg^{2+} ; г) Fe^{3+} , Ca^{2+} ; д) Ni^{2+} , Mg^{2+} ?

17. В чем сущность раздельного комплексонометрического титрования компонентов смеси с использованием маскирующих веществ: а) Cu^{2+} , Pb^{2+} в присутствии KCN ; б) Ni^{2+} , Fe^{3+} в присутствии KF ; в) Cu^{2+} , Cd^{2+} в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; г) Fe^{3+} , Ni^{2+} в присутствии триэтанолamina; д) Cu^{2+} , Zn^{2+} в присутствии тиомочевины; е) Hg^{2+} , Zn^{2+} в присутствии KI ?

18. Построить кривые титрования по методу комплексообразования следующих соединений:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант	Примечание
1	0,1 М KBr	0,10 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}} = 1/2$)	Продукт реакции HgBr_2
2	0,05 М NH_4SCN	0,05 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}} = 1/2$)	Продукт реакции $\text{Hg}(\text{SCN})_2$
3	0,02 М CaCl_2	0,02 М ЭДТА	рН 12,0
4	0,01 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,01 М ЭДТА	рН 10,0; $c(\text{NH}_3) = 0,05$ моль/л
5	0,05 М CoSO_4	0,05 М ЭДТА	рН 8,0; $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л
6	0,02 М CuCl_2	0,02 М ЭДТА	рН 9,0; $c(\text{NH}_3) = 0,2$ моль/л
7	0,05 М FeCl_3	0,05 М ЭДТА	рН 2,0
8	0,02 М MgSO_4	0,02 М ЭДТА	рН 10,0
9	0,01 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,01 М ЭДТА	рН 5,0
10	0,05 М SrCl_2	0,05 М ЭДТА	рН 12,0
11	0,01 М ZnSO_4	0,01 М ЭДТА	рН 9,0; $c(\text{NH}_3) = 0,01$ моль/л
12	0,02 М NiCl_2	0,02 М ЭДТА	рН 10,0; $c(\text{NH}_3) = 0,2$ моль/л
13	0,05 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0,05 М ЭДТА	рН 3,0



Задачи

1. Какую массу смеси, содержащей 25 % KBr , 65 % KCl и 10 % KNO_3 , необходимо взять для анализа, чтобы на ее титрование было израсходовано 20,0 мл 0,1 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}} = 1/2$)?

Примем за x г навеску вещества, взятую на анализ, тогда количество вещества KBr и KCl составит:

$$n(\text{KBr}) = \frac{x \cdot 25}{100 \text{ М}(\text{KBr})}; n(\text{KCl}) = \frac{x \cdot 65}{100 \text{ М}(\text{KCl})}.$$

В точке эквивалентности $n(\text{KBr}) + n(\text{KCl}) = n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, где

$$n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000}. \text{ Следовательно,}$$

$$\frac{x \cdot 25}{100 \text{ М}(\text{KBr})} + \frac{x \cdot 65}{100 \text{ М}(\text{KCl})} = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000}.$$

После подстановки численных значений имеем:

$$\frac{x \cdot 25}{100 \cdot 119,0} + \frac{x \cdot 65}{100 \cdot 74,55} = \frac{0,10 \cdot 20}{1000}; x = 0,1848 \text{ г}.$$

2. Растворением навески $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ массой 1,703 г приготовили 200,0 мл раствора и к 20,00 мл его прибавили избыток раствора Na_2Mg ЭДТА. На титрование выделившегося Mg^{2+} израсходовали 17,45 мл 0,02507 М ЭДТА. Вычислить массовую

долю (%) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в исходном препарате и сравнить его с теоретическим для $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Количество $n(\text{ЭДТА})$, затраченное на титрование, равно $n(\text{Mg}^{2+})$, выделившихся в реакции замещения:



а также количеству алюминия $n(\text{Al}^{3+})$ в пробе:

$$n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Al}^{3+}).$$

По результатам титрования

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) V(\text{ЭДТА})}{1000}.$$

Следовательно, с учетом разбавления массовая доля (%) $\omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ равна:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) &= \frac{c(\text{ЭДТА}) V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) \frac{200,0}{20,0} \cdot \frac{100}{1,703} = \\ &= \frac{0,02507 \cdot 17,45}{1000} \cdot 213,00 \cdot \frac{200,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,703} = 54,73 \%. \end{aligned}$$

Сравнение с теоретическим содержанием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, равным отношению

$$\frac{M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) 100}{M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = \frac{213,0 \cdot 100}{375,13} = 56,78 \%,$$

показывает, что содержание воды в анализируемом препарате больше, чем в девятиводном кристаллогидрате.

3. При анализе сточной воды к пробе объемом 100,0 мл добавили 25,00 мл 0,02 М BaCl_2 ($K = 0,9816$) при нагревании. Избыток BaCl_2 оттитровали в присутствии аммонийного буфера, содержащего комплексонат магния, и эриохром черный Т, затратив 17,00 мл 0,02 М ЭДТА ($K = 1,018$). Вычислить концентрацию ионов SO_4^{2-} (г/л).

В точке эквивалентности справедливо соотношение

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaCl}_2) - n(\text{ЭДТА}).$$

Выразим количество эквивалентов SO_4^{2-} , BaCl_2 и ЭДТА через данные, приведенные в условии задачи, а концентрацию SO_4^{2-} обозначим через x г/л:

$$\frac{x \cdot 100}{1000 M(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{BaCl}_2) K \cdot V(\text{BaCl}_2)}{1000} - \frac{c(\text{ЭДТА}) K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}.$$

$$x = \frac{c(\text{BaCl}_2) K \cdot V(\text{BaCl}_2) - c(\text{ЭДТА}) K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{SO}_4^{2-}) \frac{1000}{100,0}.$$

После подстановки численных значений получаем:

$$x = \frac{0,02 \cdot 0,9816 \cdot 25,00 - 0,02 \cdot 1,018 \cdot 17,00}{1000} \cdot 96,06 \frac{1000}{100,0} = 0,1390 \text{ г/л}.$$

4. Какую массу металлического цинка необходимо растворить в H_2SO_4 для приготовления 250,0 мл 0,01 М раствора ZnSO_4 ?
Ответ: 0,16 г.

5. Определить молярную концентрацию, титр и титр по определяемому веществу $T_{\text{А/В}}$ рабочего раствора А по результатам титрования навески установочного вещества С.

Вариант	Рабочий раствор А		Установочное вещество С		Определяемое вещество В
	формула	объем, мл	формула	навеска, г	
1	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	19,31	NaCl	0,0610	KBr
2	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	18,46	Zn	0,0131	Co
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	20,15	CaCO_3	0,1035	CaO

Ответ: 1) 0,02703; 0,008774; 0,006433; 2) 0,01085; 0,004039; 0,0006394; 3) 0,05132; 0,01910; 0,002878.

6. Какую массу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего около 7 % индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на ее титрование потребовалось около 10,0 мл 0,1 М ЭДТА?

Ответ: 0,31 г.

7. Какую массу металлического цинка (99,99 %) следует взять для приготовления 100,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА. Ответ: 1,31 г.

8. Какую массу силиката, содержащего около 20 % Al_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после сплавления, соответствующей обработки пробы и добавления избытка $\text{Na}_2\text{Mg ЭДТА}$ алюминий был оттитрован 10,0 мл 0,1 М ЭДТА. Ответ: 0,25 г.

9. Рассчитать массу смеси, содержащей 45,00 % KBr , 48,00 % NaBr и 7,00 % индифферентных примесей, чтобы при меркуриметрическом титровании ее было израсходовано 21,25 мл 0,04966 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Ответ: 0,1267 г.

10. Какая масса ртути содержалась в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 50,00 мл его 25,00 мл 0,01000 М ЭДТА избыток последнего оттитровали 10,50 мл 0,01000 М MgSO_4 ?
Ответ: 145,4 мг.

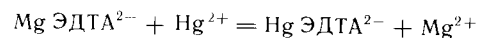
11. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100,0 мл. На титрование 20,00 мл аликвоты с эриохром черным Т израсходовали 18,45 мл 0,01020 М ЭДТА, а на титрование такой же аликвоты с мурексидом затратили 8,22 мл ЭДТА. Какая масса Са и Mg содержалась в исходном растворе? Ответ: 0,0168 г Са; 0,0127 г Mg.

12. Какая масса KCN содержалась в 500,0 мл раствора, если на титрование 20,00 мл его до появления исчезающей мути затрачено 20,05 мл 0,1215 М AgNO_3 ? Учесть образование в точке эквивалентности комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, в соответствии с этим принять для молярной массы эквивалента $M(2\text{KCN})$. Ответ: 7,932 г.

13. На титрование 20,00 мл раствора NiCl_2 израсходовано 21,22 мл 0,02065 М ЭДТА. Определить концентрацию (г/л) раствора соли никеля. *Ответ:* 2,840 г/л.

14. Определить концентрацию (г/л) раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 17,26 мл 0,06905 М ЭДТА. *Ответ:* 23,54 г/л.

15. На титрование 20,00 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ после добавления избытка $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ и протекания реакции замещения



затрачено 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,055$). Вычислить концентрацию (г/л) раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. *Ответ:* 16,99 г/л.

16. На титрование 25,00 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ затратили 18,05 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 0,9878$). Вычислить концентрацию (г/л) исследуемого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. *Ответ:* 18,64 г/л.

17. Какая масса натрия содержалась во взятой пробе раствора, если после осаждения его в виде $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полученный осадок отделили, растворили и оттитровали цинк 20,85 мл 0,01 М ЭДТА ($K = 0,9194$)? *Ответ:* 441 мг.

18. При определении железа в сточной воде объемом 200,0 мл его окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в HCl оттитровали 5,14 мл 0,005 М ЭДТА ($K = 1,101$). Найти общую концентрацию (мг/л) железа в воде. *Ответ:* 7,90 мг/л.

19. Стандартный раствор хлорида магния приготовили растворением 0,1065 г чистого оксида магния в соляной кислоте, раствор разбавили и довели водой до 250,0 мл в мерной колбе. Пробу приготовленного раствора объемом 20,00 мл использовали для стандартизации раствора ЭДТА и титровали при pH 10,0. На титрование израсходовали 19,75 мл раствора ЭДТА. Вычислить концентрацию (моль/л) раствора ЭДТА. *Ответ:* 0,01070 моль/л.

20. К 10,0 мл раствора NiCl_2 добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,0 мл 0,01085 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали 0,01292 М MgCl_2 , на титрование израсходовали 5,47 мл. Рассчитать исходную концентрацию (г/л) раствора NiCl_2 . *Ответ:* 1,897 г/л.

21. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,00 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 1,001$). Избыток ЭДТА оттитровали 15,00 мл 0,025 М хлорида магния ($K = 0,9987$). Определить концентрацию SO_4^{2-} -ионов (мг/л). *Ответ:* 361,4 мг/л.

22. Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,1115 М BaCl_2 . Не фильтруя осадок BaSO_4 , добавили к смеси аммонийный буфер, содержащий комплексонат магния, и оттитровали

14,00 мл 0,01242 М ЭДТА. Вычислить концентрацию сульфат-ионов (мг/л). *Ответ:* 67,16 мг/л.

23. При определении карбонатной жесткости на титрование 200,0 мл воды израсходовано 10,25 мл 0,1 М HCl ($K = 0,9845$). При определении общей жесткости на 100,0 мл той же воды израсходовано 15,12 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 0,8918$). Вычислить карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента M^{2+} равной $\text{M}(\frac{1}{2}\text{M}^{2+})$. *Ответ:* 5,05, 13,48 и 8,43 ммоль/л.

24. Вычислить массовую долю (%) брома в техническом бромиде натрия, если на титрование раствора, полученного из навески массой 0,5569 г его, израсходовано 21,20 мл 0,2500 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}$). Сравнить с теоретическим. *Ответ:* 76,04 %; теор. 77,66 %.

25. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 1,652 г растворили в воде и объем довели до 100,0 мл. На титрование пробы 20,00 мл полученного раствора после нейтрализации азотной кислотой затратили 18,38 мл 0,01 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}$) ($K = 1,075$). Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на NaCl в исследуемом образце. *Ответ:* 3,49 %.

26. Из навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,099 г приготовили 100,0 мл раствора, к 20,00 мл которого добавили $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$. На титрование образовавшейся смеси затрачено 17,65 мл 0,05085 М ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) BaCl_2 в образце, полагая, что при титровании бария в присутствии магния $n(\text{Ba}) = n(\text{ЭДТА})$. Сравнить рассчитанное значение с теоретическим для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Ответ:* 85,00 %; теор. 85,25 %.

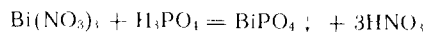
27. Для определения суммы лантаноидов в фосфорсодержащем материале взяли навеску массой 0,2043 г. После растворения ее и отделения мешающих ионов раствор оттитровали из микробюретки 1,82 мл 0,01078 М ЭДТА с ксиленоловым оранжевым. Рассчитать массовую долю (%) суммы лантаноидов в пробе в пересчете на лантан. *Ответ:* 1,33 %.

28. Какая массовая доля (%) свинца в тройном сплаве Pb—Na—K , если навеску его массой 2,885 г растворили и раствор разбавили до 250,0 мл, а затем 25,00 мл этого раствора оттитровали 12,28 мл 0,1 М ЭДТА ($K = 1,086$) с ксиленоловым оранжевым. *Ответ:* 95,78 %.

29. Растворением навески $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0,7634 г приготовили 250,0 мл раствора, к 25,00 мл которого прибавили 50,00 мл 0,01007 М ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 23,83 мл 0,01178 М ZnSO_4 . Вычислить массовую долю (%) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в образце, определить число молекул воды в кристаллогидрате. *Ответ:* 94,73 %; $n = 1$.

30. Навеску удобрения массой 2,503 г обработали минеральной кислотой и объем полученного раствора довели до 250,0 мл, осадок отфильтровали; 50,00 мл фильтрата поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, туда же добавили 25,00 мл 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($K = 0,9789$) и довели раствор до метки.

В результате взаимодействия ортофосфорной кислоты с $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ образовался осадок BiPO_4 в соответствии с реакцией



который вновь отделили фильтрованием. В 50,00 мл фильтрата оттитровывали избыток ионов Bi^{3+} 15,00 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,001$) в присутствии пирокалехинового фиолетового. Определить массовую долю (%) P_2O_5 в удобрении. *Ответ:* 13,41 %.

31. В процессе отмывки теплоэнергетического оборудования с помощью комплексонов получают растворы, содержащие комплексонаты железа и меди.

Пробу 50,00 мл такого раствора обработали концентрированной HNO_3 при нагревании для разрушения комплексонатов металлов и комплексона, остаток разбавили в мерной колбе до объема 100,0 мл. В 25,00 мл разбавленного раствора железо осадили аммиаком, осадок гидроксида отделили, растворили в соляной кислоте и оттитровали ЭДТА с сульфосалициловой кислотой. Аммиачный фильтрат после отделения гидроксида железа собрали и оттитровали раствором ЭДТА с индикатором ПАР для определения содержания меди.

Результаты титрования железа и меди приведены в таблице.

Вариант	Титрование железа		Титрование меди	
	V (ЭДТА), мл	c (ЭДТА), моль/л	V (ЭДТА), мл	c (ЭДТА), моль/л
1	12,18	0,01021	16,11	0,01021
2	10,92	0,01095	14,15	0,01095
3	11,62	0,02516	15,81	0,02516
4	15,41	0,02498	19,14	0,02498
5	12,62	0,01203	16,17	0,05013
6	10,35	0,01142	15,26	0,05212

Вычислить концентрацию (г/л) железа и меди в исследуемом растворе. *Ответ:* 1) 0,5556 г/л Fe; 0,8362 г/л Cu; 2) 0,5342 г/л Fe; 0,7877 г/л Cu; 3) 1,306 г/л Fe; 2,022 г/л Cu; 4) 1,718 г/л Fe; 2,413 г/л Cu; 5) 0,6460 г/л Fe; 4,136 г/л Cu; 6) 0,5281 г/л Fe; 4,043 г/л Cu.

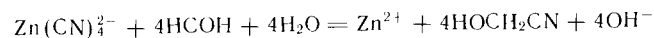
32. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого для определения суммы Ca и Mg затратили 19,25 мл 0,5140 М ЭДТА, а на титрование Ca в отдельной пробе (20,00 мл) израсходовали 6,25 мл того же раствора ЭДТА. *Ответ:* 16,10 % CaCO_3 ; 28,15 % MgCO_3 .

33. Навеску удобрения массой 4,026 г разложили действием минеральной кислоты и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 50,00 мл фильтрата после удаления нерастворимого остатка нейтрализовали NaOH до появления мутн. добавили ацетатный буферный раствор до pH 4,6 и довели до объема 250,0 мл. Для определения кальция пробу 25,00 мл полученного раствора от-

титровали 10,02 мл 0,05121 М ЭДТА с флуорексоном. На титрование такой пробы раствора с хром темно-синим для определения суммарного содержания кальция и магния израсходовали 18,14 мл того же раствора ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) CaO и MgO в удобрении. *Ответ:* 35,75 % CaO; 20,80 % MgO.

34. В процессе анализа каолина навеску его массой 0,5108 г сплавляли с Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, плав растворили в разбавленной HCl и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 100,0 мл раствора нейтрализовали, добавили уротропин, отфильтровали выпавшую в осадок кремниевую кислоту, промыли теплым раствором уротропина; фильтрат и промывные воды оттитровали 10,16 мл 0,005040 М ЭДТА с индигокармином в присутствии 20 %-ного KOH. Вычислить массовую долю (%) CaO в каолине. *Ответ:* 1,41 %.

35. Из навески образца массой 3,924 г, содержащей свинец, магний, цинк и индифферентные примеси, приготовили 250,0 мл раствора. К пробе раствора объемом 25,00 мл добавили цианид для связывания цинка в комплекс $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$; оставшиеся в растворе магний и свинец оттитровали 20,42 мл 0,05037 М ЭДТА. Затем в этом же растворе замаскировали свинец с помощью 2,3-димеркаптопропанола и выделившийся при этом ЭДТА^{4-} оттитровали 18,47 мл 0,01012 М MgCl_2 . Для демаскирования цинка к той же пробе прибавили формальдегид:



и выделившийся цинк оттитровали 15,07 мл 0,05037 М ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) свинца, магния и цинка в образце. *Ответ:* 9,87 % Pb; 5,21 % Mg; 12,65 % Zn.

36. После растворения в азотной кислоте навески латуни массой 4,012 г осадок метаоловянной кислоты отделили, а из фильтрата и промывных вод приготовили 500,0 мл раствора. На титрование суммы свинца, цинка и меди в пробе объемом 10,00 мл израсходовали 49,29 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 0,9613$). В другой порции объемом 25,00 мл раствора замаскировали медь тиосульфатом натрия и на титрование свинца и цинка затратили 21,33 мл того же раствора ЭДТА. В третьей порции раствора объемом 100,0 мл замаскировали медь и цинк цианидом и на титрование свинца израсходовали 10,26 мл ЭДТА той же концентрации. Определить массовую долю (%) компонентов латуни. *Ответ:* 6,37 % Pb; 14,70 % Zn; 77,57 % Cu.

37. Навеску феррита, состоящего из Fe_2O_3 , NiO и Al_2O_3 , массой 0,5192 г растворили, отделили железо экстракцией эфиром в виде купфероната и приготовили 100,0 мл раствора. Для определения суммы никеля и алюминия в пробе объемом 20,00 мл к ней добавили 50,00 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 0,9815$), избыток которого оттитровали 18,12 мл 0,05 М ZnSO_4 ($K = 1,071$). Затем в той же пробе замаскировали алюминий с помощью KF и на титрование выделившегося ЭДТА затратили 16,48 мл того же раст-

вора ZnSO_4 . Определить массовую долю (%) оксидов в феррите. *Ответ:* 13,44 % Fe_2O_3 ; 43,23 % NiO ; 43,33 % Al_2O_3 .

38. Раствор, полученный из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ массой 0,3822 г, пропустили для отделения железа через колонку с анионитом. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,0, ввели 25,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K = 0,9816$), избыток которого оттитровали 0,02 М MgCl_2 ($K = 1,096$) с индикатором эриохром черным Т, затрачивая 20,92 мл. Вычислить массовые доли (%) оксидов в феррите. *Ответ:* 6,18 % BaO ; 93,82 % Fe_2O_3 .

39. Раствор, приготовленный из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO}$ массой 0,6018 г, пропустили через сильноосновной анионит и применили для разделения элементов следующие элементы: в 9 М HCl на анионите удерживаются соединения железа и кобальта, в 4 М HCl происходит вымывание кобальта, а в 1 М HCl — вымывание железа. В результате разделения получены растворы ионов, которые были оттитрованы комплексонометрически. При этом на титрование никеля было затрачено 19,53 мл 0,05 М ЭДТА ($K = 1,102$), на титрование кобальта — 4,81 мл 0,01 М ЭДТА ($K = 0,9906$). Определить массовые доли (%) оксидов в феррите. *Ответ:* 13,36 % NiO ; 0,59 % CoO ; 86,05 % Fe_2O_3 .

40. Вычислить объем пробы, который надо взять на анализ из раствора, содержащего 0,67 г/л свободного комплексона III и некоторое количество его комплекса с железом, если на титрование этой пробы в присутствии ксиленолового оранжевого при pH 1,0 будет затрачено 20,0 мл 0,01 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. *Ответ:* 100,00 мл.

41. Какую массу препарата, содержащего 25 % люминала $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M = 232,24$ г/моль), надо взять для проведения анализа по следующей схеме: после растворения навески в щелочном растворе люминала следует осадить в виде $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_2$, добавив уксусную кислоту для нейтрализации и 50,0 мл 0,01 М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$; полученную смесь довести до объема 100,0 мл, отфильтровать от осадка, из фильтрата взять пробу 20,0 мл, добавить к ней Na_2Mg ЭДТА в избытке и оттитровать 10,0 мл 0,005 М ЭДТА с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе. *Ответ:* 0,46 г.

42. Для определения свободного комплексона III в присутствии его комплексов с железом и медью в растворах, полученных в ходе отмывки поверхности нагрева котла от солевых отложений, применили титрование пробы 50,00 мл при pH 4...4,5 раствором сульфата меди в присутствии индикатора ПАР. Результаты титрования нескольких проб приведены в таблице.

Проба	$V(\text{CuSO}_4)$, мл	$c(\text{CuSO}_4)$, моль/л	Проба	$V(\text{CuSO}_4)$, мл	$c(\text{CuSO}_4)$, моль/л
1	10,15	0,05081	3	20,18	0,01019
2	16,41	0,02542	4	11,47	0,2112

Вычислить концентрацию (г/л) свободного $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в исследуемых пробах. *Ответ:* 1) 3,486 г/л; 2) 2,759 г/л; 3) 1,383 г/л; 4) 1,630 г/л.

43. Для контроля хода отмывки поверхности нагрева котла от солевых отложений с помощью комплексона определили содержание свободного комплексона III в присутствии его комплекса с железом. Для этого титровали последовательно ряд проб объемом 50,00 мл, подкисленных азотной кислотой до pH 1, используя в качестве титранта раствор нитрата висмута в присутствии ксиленолового оранжевого. Результаты титрования приведены в таблице.

	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
	$V(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, мл	$c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, моль/л	$V(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, мл	$c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, моль/л	$V(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, мл	$c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$, моль/л
I.	19,50	0,002009	9,65	0,002009	4,82	0,002009
II.	12,18	0,005162	10,49	0,005162	5,11	0,005162
III.	16,91	0,002517	14,12	0,002517	0,84	0,002517

Проследите за ходом отмывки путем расчета концентрации свободного комплексона $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ (г/л) в трех последовательных пробах. *Ответ:* I. 1) 0,2634 г/л; 2) 0,1304 г/л; 3) 0,0651 г/л; II. 1) 0,4228 г/л; 2) 0,3641 г/л; 3) 0,1774 г/л; III. 1) 0,2862 г/л; 2) 0,2390 г/л; 3) 0,0142 г/л.

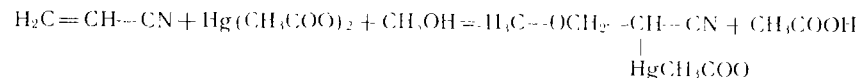
44. Какая масса миндальной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{OH})\text{COOH}$ $M = 304,32$ г/моль содержится во взятой пробе, если в ходе анализа осадили $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2$, осадок растворили и оттитровали медь (II) 20,25 мл 0,01000 М ЭДТА в присутствии мурексиды. *Ответ:* 0,0616 г.

45. К 10,00 мл исследуемого раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор CdCl_2 . Выпавший осадок $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,01 М ЭДТА ($K = 0,9918$) с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе. Вычислить концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе. *Ответ:* 2,393 г/л.

46. Навеску медицинского препарата, содержащего хинингидрохлорид массой 0,5200 г, после растворения разбавили водой до 50,00 мл. Из пробы 20,00 мл раствора в ацетон-бензольной среде осадили $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COCH}_3)_x$. Осадок отфильтровали, растворили в аммиаке и оттитровали медь 0,05000 М ЭДТА в присутствии мурексиды, израсходовав 10,75 мл. Вычислить массовую долю (%) хинина $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M = 324,42$ г/моль) в медицинском препарате. *Ответ:* 83,83 %.

47. Навеску m_1 пробы, состоящей из акрилонитрила и его полимера, растворили в метаноле, содержащем $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ в качестве катализатора. К раствору добавили m_2 г $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

По окончании реакции:

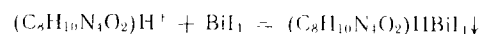


к раствору добавили аммонийный буфер и комплексопат цинка Na_2Zn ЭДТА. Образующиеся в результате реакции между избытком ионов ртути (II) и комплексопатом цинка ионы цинка (II) оттитровывали V мл раствора ЭДТА с концентрацией c . По данным таблицы рассчитать массовую долю (%) мономерного акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ($M = 53,03$ г/моль).

Вариант	$m_1, \text{г}$	$m_2, \text{г}$	V (ЭДТА), мл	c (ЭДТА), моль/л
1	0,5036	0,1593	5,25	0,5017
2	0,8219	0,2361	8,19	0,04895
3	0,9816	0,2519	16,21	0,02512
4	0,4812	0,4014	18,15	0,02016
5	1,244	0,8195	19,48	0,05121
6	1,162	0,9218	20,82	0,04962

Ответ: 1) 2,49%; 2) 2,19%; 3) 2,07%; 4) 9,86%; 5) 6,71%; 6) 11,34%.

48. Для определения содержания кофеина $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ($M = 194,19$ г/моль) в медицинском препарате навеску массой 0,4882 г растворили и довели объем до 50,00 мл. После отделения сопутствующих компонентов отобрали пробу 20,00 мл и добавили 25,00 мл 0,02000 М KBiI_4 и таким путем осадили кофеин по реакции



Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 40,00 мл и в 20,00 мл его оттитровали избыток висмута 19,85 мл 0,01000 М ЭДТА до исчезновения желтой окраски KBiI_4 . Рассчитать массовую долю (%) кофеина в препарате. Ответ: 10,24%.

Глава 12

ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ

12.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ

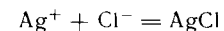
Перед изучением этой главы необходимо повторить материал об осаждении и растворении малорастворимых соединений (см. гл. 5).

Наиболее важными требованиями, которые предъявляются к реакциям осаждения в титриметрическом анализе, являются следующие: достаточно малая растворимость осадка и быстрое его образование при добавлении титранта, минимальное со-

осаждение примесей и наличие индикатора, позволяющего фиксировать конец реакции.

Из методов осаждения наибольшее практическое значение имеют методы, основанные на осаждении нитратом серебра (аргентометрия) и нитратом ртути (I) (меркурометрия).

Аргентометрические методы применяют для определения концентрации главным образом галогенидов, например хлорида:



Основными рабочими растворами аргентометрии являются растворы нитрата серебра, хлорида натрия и тиоцианата калия или аммония. Хранят раствор AgNO_3 в склянках из темного стекла, так как на свету соли серебра неустойчивы. Точную концентрацию раствора AgNO_3 обычно устанавливают по NaCl .

Растворы NaCl и KSCN (или NH_4SCN) готовят из перекристаллизованных препаратов. Точную концентрацию KSCN (или NH_4SCN) устанавливают по титрованному раствору AgNO_3 .

12.1.1. Кривые титрования

Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах $p \text{ Ag} - V$, где $p \text{ Ag}$ — взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов Ag^+ , V — объем титранта. В качестве титранта выступают AgNO_3 или KSCN , может быть взят также раствор NaCl .

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,10 М раствора NaCl раствором 0,10 М AgNO_3 , принимая для простоты расчетов, что объем раствора при титровании не изменяется и разница между активностью и концентрацией ионов несущественна.

В водном растворе NaCl диссоциирован нацело, поэтому концентрация хлорид-ионов Cl^- в начальной точке кривой титрования, когда титрант еще не добавлялся, равна концентрации NaCl , т. е. 0,10 моль/л и $p \text{ Cl} = 1,00$.

Добавление 1,00 мл раствора AgNO_3 к NaCl вызовет образование осадка AgCl и концентрация хлорид-ионов Cl^- в растворе уменьшится. Равновесные концентрации ионов в растворе будут равны: $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 0,099 + x$. В соответствии с правилом произведения растворимости $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$ моль/л можно записать: $x(x + 0,099) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,099} = 1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л, или $p \text{ Ag} = 8,74$. До-

бавление 90,0 мл раствора AgNO_3 свяжет примерно 90% хлорида в осадок AgCl и в растворе останутся равновесные концентрации $[\text{Ag}^+] = x$ и $[\text{Cl}^-] = 0,01 + x$. Из ПР получаем: $x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что соответствует $p \text{ Ag} = 7,74$. Если добавить 99,0 мл AgNO_3 , то концентрации ионов в растворе будут равны: $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} + x$, откуда $x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,78 \cdot 10^{-7}$ моль/л или

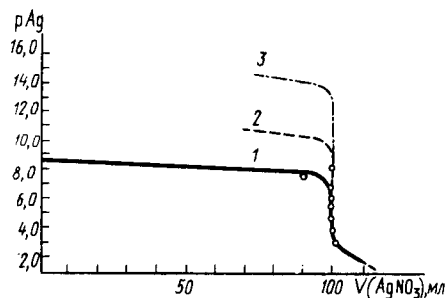


Рис. 12.1. Кривые аргентометрического титрования:

1 — NaCl; 2 — NaBr; 3 — NaI

концентрации ионов Ag^+ и Cl^- одинаковы: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\text{pAg} = 4,88$. Избыток в 0,10 мл раствора AgNO_3 сверх эквивалентного приводит к концентрации $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} + x$ и $[\text{Cl}^-] = x$, а так как $x \ll 1,0 \cdot 10^{-4}$, то $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $\text{pAg} = 4,0$. Избыток в 1,00 мл раствора AgNO_3 дает $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\text{pAg} = 3,0$. Результаты проделанных расчетов представлены графически на рис. 12.1. Кривая аргентометрического титрования, как показывает этот рисунок, сохраняет традиционный вид. Сначала от первых капель до оттитровывания 90 % имеющегося хлорида pAg изменяется всего на одну единицу, затем то же изменение pAg вызывает только 9,0 мл раствора AgNO_3 , а в области точки эквивалентности наблюдается скачок титрования. Добавление 0,2 мл раствора AgNO_3 в этой области (от 99,9 до 100,1 мл) вызывает изменение pAg от 4,00 до 4,00, т. е. почти на две единицы. Величина скачка титрования возрастает с увеличением концентрации реагирующих веществ и с уменьшением температуры, так как понижение температуры вызывает уменьшение ПР. Зависимость величины скачка титрования от ПР можно проследить, если рассчитать область скачка титрования для реакции взаимодействия AgNO_3 с бромидом и иодидом натрия. Результаты расчетов также представлены на рис. 12.1, где наглядно видно увеличение скачка титрования с уменьшением ПР соли серебра, образующейся при титровании.

12.1.2. Индикаторы

В аргенометрии применяют различные способы установления точки эквивалентности как с помощью индикаторов, так и без них.

Метод равного помутнения. Идея метода предложена Гей-Люссаком. При титровании хлорида по этому методу вблизи точки эквивалентности отбирают небольшие порции прозрачного раствора и добавляют к одной порции AgNO_3 , а к другой NaCl .

$\text{pAg} = 6,74$. После добавления 99,9 мл раствора AgNO_3 в анализируемом растворе останется примерно только 0,1 % взятого для титрования количества хлорида, т. е. в растворе будет $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} + x$ и $x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,78 \times 10^{-6}$ моль/л, откуда $\text{pAg} = 5,74$. При добавлении 100,0 мл раствора AgNO_3 достигается точка эквивалентности, в которой кон-

Если достигнута точка эквивалентности, помутнение в обеих порциях будет одинаковым. В недотитрованных растворах помутнение будет происходить только при добавлении AgNO_3 , а в перетитрованных — при добавлении NaCl . Метод равного помутнения характеризуется высокой точностью.

Метод Мора (индикатор — хромат калия). Идея метода основана на образовании кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 в точке конца титрования. При аргентометрическом титровании хлорида концентрация ионов в точке эквивалентности составляет $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \times 10^{-5}$ моль/л. Концентрация ионов CrO_4^{2-} , необходимая для достижения $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, при этой концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$, составляет $\text{CrO}_4^{2-} = \frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, однако при этой концентрации осадок хромата серебра «на глаз» не будет замечен. Для визуального обнаружения осадка хромата серебра обычно бывает достаточно перетитровать анализируемый раствор на одну каплю раствора AgNO_3 .

Титрование с хроматом в качестве индикатора проводится в нейтральной или слабощелочной среде, когда pH раствора больше 6,5, но менее 10,5. В более кислой области происходит протонирование хромата ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$) и чувствительность индикатора падает, а в более щелочных растворах, чем pH 10,5, оксид или гидроксид серебра может выпадать ранее хромата.

Метод Мора обычно применяют для определения хлоридов и бромидов. Иодиды и тиоцианаты не определяются, так как вследствие адсорбции установление точки эквивалентности становится затруднительным и погрешность анализа существенно возрастает.

Метод Фольгарда [индикатор — тиоцианатные комплексы железа (III)]. Реакцию взаимодействия серебра с тиоцианатом используют для определения галогенидов методом обратного титрования. По этому методу к анализируемому раствору галогенида (хлорида или бромида) добавляют избыток титрованного раствора AgNO_3 и не вошедшее в реакцию количество Ag^+ оттитровывают тиоцианатом калия или аммония в присутствии ионов Fe^{3+} (метод Фольгарда).

Тиоцианатная реакция железа позволяет обнаружить в растворе тиоцианат при концентрации порядка 10^{-5} моль/л, что соответствует 0,01 мл 0,1 М KSCN в 100,0 мл раствора.

В точке эквивалентности концентрации ионов будут равны: $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgSCN}}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При этой концентрации тиоцианата окрашивание раствора не происходит. Первая же избыточная капля тиоцианата калия (аммония) вызывает четкую оранжевую окраску.

По методу Фольгарда могут быть оттитрованы и другие анионы, образующие малорастворимые соединения с ионом

Ag^+ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} и т. д.). Существенным достоинством метода Фольгарда является возможность определения галогенидов в кислой среде.

Метод Фаянса (адсорбционные индикаторы). Адсорбционными индикаторами называют соединения, которые при адсорбции на осадке изменяют свой цвет. Установлено, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, одноименные с осадком. Например, при титровании хлорида нитратом серебра на осадке AgCl до точки эквивалентности будут адсорбироваться преимущественно хлорид-ионы Cl^- и для нейтрализации отрицательного заряда к частицам осадка будут притягиваться положительно заряженные ионы из раствора. После точки эквивалентности адсорбироваться на осадке будут избыточные ионы Ag^+ и для нейтрализации уже положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в том числе анионы индикатора. Анионы некоторых красителей, адсорбируясь, изменяют свой цвет.

Отличным адсорбционным индикатором для титрования хлора является флуоресцеин, имеющий в растворе желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности окрашивающий осадок AgCl в красный цвет. Титрование с флуоресцеином происходит при pH 7...10, поскольку индикатор является слабой кислотой ($pK \approx 8$). Дихлорфлуоресцеин уже более сильная кислота ($pK \approx 4$) и титрование хлорида с этим индикатором возможно при pH 4.

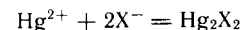
Эозин успешно применяется для титрования бромидов, иодида и тиоцианата при pH 2, поскольку он является довольно сильной кислотой ($pK \approx 2$). Известны также адсорбционные индикаторы-катионы, адсорбирующиеся на отрицательно заряженных осадках. Одним из таких индикаторов является родамин 6G. Титрование с адсорбционными индикаторами в оптимальных условиях характеризуется высокой точностью и надежностью.

12.1.3. Практическое применение

Наиболее широкое применение в практике имеет метод Фольгарда (тиоцианатометрия), с помощью которого находят содержание галогенидов в кислой среде. Кроме галогенидов этим методом можно определять арсенаты, оксалаты, фосфаты, сульфиды и другие анионы, образующиеся малорастворимые соединения с ионом Ag^+ . Возможны и более сложные методики, примером которых является определение F^- . Фторид осаждают в виде PbClF и после растворения осадка в кислоте определяют Cl^- в растворе по методу Фольгарда. Менее широкое применение имеет метод Мора и еще меньшее — применение адсорбционных индикаторов.

12.2. МЕРКУРОМЕТРИЯ

Меркурометрические методы основаны на образовании малорастворимых соединений ртути (I) с галогенидами и некоторыми другими анионами:



Титрантом в меркурометрии является раствор нитрата ртути (I), который готовят из препарата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и устанавливают титр по NaCl или NaBr .

Расчет кривой меркурометрического титрования аналогичен соответствующему расчету в аргентометрии.

В качестве индикаторов чаще всего применяют или тиоцианатные комплексы железа (III), или дифенилкарбазон. Применение первого индикатора основано на обесцвечивании раствора тиоцианатных комплексов железа (III) под действием иона Hg_2^{2+} , образующего осадок $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$:



Малорастворимый $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ образуется параллельно с Hg_2Cl_2 и обесцвечивание раствора происходит в области скачка титрования. Объем рабочего раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на реакцию с индикатором, устанавливается проведением холостого опыта.

Дифенилкарбазон можно рассматривать как адсорбционный индикатор, в точке эквивалентности окрашивающий суспензию Hg_2Cl_2 в ярко-голубой или сине-фиолетовый цвет. Титрование с дифенилкарбазоном проводится в сильнокислой среде (до 5 M HNO_3), что является существенным достоинством метода.

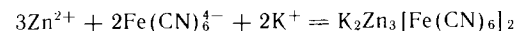
В качестве цветных индикаторов могут быть использованы также бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный и др.

Меркурометрический метод применяют для определения хлоридов и бромидов. Титрование может проводиться в разбавленных (0,01 M) растворах. При таких же низких концентрациях титруются и иодиды.

12.3. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

В практике применяют также титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения гексацианоферратом (II) калия (солей бария, свинца и циркония), диметилглиоксимом и другими реагентами. Однако с появлением комплексонов практическое значение многих титриметрических методов осаждения резко упало, поскольку методы комплексонометрического титрования оказались более быстрыми, точными и надежными.

Известное практическое значение сохранил титриметрический метод определения цинка по его реакции с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в нейтральном или слабокислом растворе:



Вопросы

1. Вычислить молярную массу эквивалента определяемого вещества (указано первым) в следующих реакциях:

- а) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$
- б) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$
- в) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{SCN} = \text{Hg}_2(\text{SCN})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- г) $\text{AlCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl} \downarrow + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- д) $\text{BaCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} \downarrow + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- е) $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{ZnSO}_4 = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
- ж) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KIO}_3 = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$
- з) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{TiNO}_3 = \text{Ti}_2\text{PtCl}_6 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$
- и) $3\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 = \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow + 6\text{CH}_3\text{COONa}$
- к) $3\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{CH}_3\text{COONa}$
- л) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{NaF} = \text{Na}_3\text{AlF}_6 \downarrow + \text{NaSO}_4 + \text{KNaSO}_4$
- м) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NaF} = \text{ThF}_4 \downarrow + 4\text{NaNO}_3$

2. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, температуры и концентрации раствора?

3. В каком случае скачок титрования будет наибольший и в каком — наименьший, если раствором AgNO_3 титруют; а) 0,1 М растворы KI , KBr , KCl ; б) 0,01 М KI , 0,1 М KI , 1 М KI ?

4. В какой последовательности будут выпадать осадки при аргентометрическом определении смеси, содержащей Cl^- , Br^- , I^- -ионы при одинаковой молярной концентрации? Какой вид будет иметь кривая титрования такой смеси?

5. Вывести формулы для вычисления $p\text{Cl}$ при титровании 0,1 М NaCl 0,1 н. раствором: а) AgNO_3 ; б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100,0 и 100,1 %.

6. При титровании раствора какого галогенида (NaCl или NaBr) одинаковой концентрации точность тиоцианатометрического определения будет выше?

7. При титровании какого раствора скачок титрования будет наибольший, если титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$): а) 0,01 М NaCl , 0,1 М NaCl , 1 М NaCl ; б) 0,1 М растворы NaCl , NaBr , NaI ?

8. В каком случае скачок титрования будет большим, если 0,1 М раствор KBr титруют раствором: а) 0,1 М AgNO_3 или б) 0,1 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)?

9. В каких методах осадительного титрования в качестве индикаторных используются реакции образования: а) окрашенных малорастворимых соединений; б) окрашенных комплексных соединений; в) окрашенных адсорбционных соединений?

10. Построить кривые титрования по методу осаждения:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант	Продукт реакции
1	0,05 М NaBr	0,05 М AgNO_3	AgBr
2	0,2 н. K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	0,2 М AgNO_3	Ag_2CrO_4
3	0,1 М NaCl	0,1 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	Hg_2Cl_2
4	0,05 М KBr	0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	Hg_2Br_2
5	0,1 н. BaCl_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	0,1 н. Na_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	BaSO_4
6	0,2 н. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	0,2 н. K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	BaCrO_4
7	0,1 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	0,1 н. K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	PbCrO_4
8	0,05 М NH_4SCN	0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$
9	0,1 н. Na_3PO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/3$)	0,1 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$



Задачи

1. Какую массу вещества, содержащего 60 % NaCl и 37 % KCl (остальное — индифферентные примеси), следует взять для анализа, чтобы расход 0,1 М AgNO_3 на титрование составил примерно 20 мл?

Если для анализа взято x г вещества, то количество вещества NaCl и KCl в навеске равно:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{x \cdot 60}{100 M(\text{NaCl})}; \quad n(\text{KCl}) = \frac{x \cdot 37}{100 M(\text{KCl})}.$$

В точке эквивалентности

$$n(\text{NaCl}) + n(\text{KCl}) = n(\text{AgNO}_3),$$

где

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3)}{1000} \text{ — количество вещества } \text{AgNO}_3, \text{ затраченное на титрование хлоридов.}$$

Следовательно,

$$\frac{x \cdot 60}{100 M(\text{NaCl})} + \frac{x \cdot 37}{100 M(\text{KCl})} = \frac{c(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3)}{1000}.$$

Подставляя численные значения, получаем

$$\frac{x \cdot 60}{100 \cdot 58,443} + \frac{x \cdot 37}{100 \cdot 74,551} = \frac{0,1 \cdot 20,00}{1000}.$$

Отсюда

$$x = 0,1313 \text{ г.}$$

2. В мерной колбе вместимостью 500,0 мл растворили 5,360 г KCl . К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,8470$). На титрование избытка AgNO_3 расходуется 23,88 мл тиоцианата аммония ($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}) = 0,01063$). Вычислить массовую долю (%) KCl в образце.

Количество вещества KCl определяется как разность:

$$n(\text{KCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \\ = \frac{c(\text{AgNO}_3) KV(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{M(\text{Ag})}$$

Массовую долю (%) KCl в образце вычислим по формуле

$$w(\text{KCl}) = n(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) \cdot \frac{500,0}{25,00} \cdot \frac{100}{5,3600} = \\ = \left(\frac{0,1 \cdot 0,8470 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,01068 \cdot 23,88}{107,878} \right) 74,55 \cdot \frac{500,0}{25,00} \cdot \frac{100}{5,3600} = 52,05 \%$$

3. К навеске технического бромформа CHBr_3 массой 1,013 г добавили спиртовой раствор KOH и провели омыление бромформа до KBr. Раствор нейтрализовали и разбавили до 250,0 мл. Полученный раствор объемом 20,00 мл оттитровали 19,48 мл 0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) ($K = 0,9816$) в присутствии FeSCN^{2+} в качестве индикатора. На титрование индикатора в «холостой» пробе израсходовали 0,56 мл того же раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Вычислить массовую долю (%) бромформа в образце.

При омылении бромформа спиртовым раствором KOH из 1 моль CHBr_3 образуется 3 моль KBr, поэтому

$$n(1/2 \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = n(1/3 \text{ CHBr}_3).$$

Объем $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование KBr, образовавшегося при омылении бромформа, определяется разностью общего объема $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в «холостом» опыте, когда титруется только индикатор:

$$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 19,48 - 0,56 = 18,92 \text{ мл.}$$

Массовая доля (%) бромформа в исследуемом образце равна:

$$w(\text{CHBr}_3) = \frac{c(1/2 \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot KV(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} \cdot M(1/3 \text{ CHBr}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}} \cdot \frac{100}{m}; \\ w(\text{CHBr}_3) = \frac{0,05 \cdot 0,9816 \cdot 18,92}{1000} \cdot 84,26 \cdot \frac{250,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,013} = 96,55 \%$$

4. Какую массу минерала, содержащего около 75 % KCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 250 мл его расходовалось 20,0 мл 0,1 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)? Ответ: 1,59 г.

5. Какой объем рассола, содержащего около 60 г/л NaCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 25,0 мл его расходовалось 20,0 мл 0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)? Ответ: 7,8 мл.

6. Какое вещество (NaBr или KBr) было взято для анализа, если на титрование 0,2332 г его по методу Мора было израсходовано 18,77 мл 0,1044 М раствора AgNO_3 ? Ответ: KBr.

7. Какую массу сплава, содержащего около 60 % серебра, следует взять на анализ, чтобы после ее растворения и добавления 20,0 мл 0,2 М NH_4SCN на титрование избытка NH_4SCN потребовалось 20,0 мл 0,1 М AgNO_3 ? Ответ: 0,36 г.

8. Какую массу вещества, содержащего 63 % NaCl и 37 % KCl, следует взять для анализа, чтобы после добавления 40,000 мл 0,1000 М AgNO_3 избыток серебра мог быть оттитрован 15,00 мл раствора NH_4SCN в присутствии $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (1,00 мл

раствора NH_4SCN эквивалентен 1,10 мл раствора AgNO_3). Ответ: 0,16 г.

9. Какая масса KCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовано 17,00 мл 0,05252 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$)? Ответ: 0,6656 г.

10. К 25,00 мл раствора NaCl прибавили 50,00 мл 0,1100 М AgNO_3 , разбавили водой до 100,0 мл, отобрали на анализ 50,00 мл и оттитровали 5,23 мл 0,09800 М KSCN. Какая масса NaCl содержалась в 400,0 мл первоначального раствора? Ответ: 4,184 г.

11. Какая масса BaCl_2 содержится в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1020 М AgNO_3 на обратное титрование избытка AgNO_3 израсходовано 15,00 мл 0,09800 М NH_4SCN ? Ответ: 2,718 г.

12. Пробу рассола объемом 10,00 мл разбавили водой до 250,0 мл и 20,00 мл оттитровали меркурометрически с индикатором FeSCN^{2+} . Вычислить концентрацию NaCl в рассоле (г/л), если на титрование затрачено 18,98 мл 0,04805 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), а на титрование индикатора в «холостой» пробе — 0,52 мл того же раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Ответ: 64,80 г/л.

13. Навеску технического BaCl_2 массой 6,700 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 23,95 мл раствора AgNO_3 ($T(\text{AgNO}_3) = 0,008048$). Вычислить массовую долю (%) BaCl_2 в образце. Ответ: 70,53 %.

14. Навеску серебряного сплава массой 1,745 г растворили в HNO_3 и раствор разбавили водой до объема 200,0 мл. На титрование 10,00 мл раствора потребовалось 11,75 мл 0,05 М NH_4SCN ($K = 0,9344$). Вычислить массовую долю (%) Ag в сплаве. Ответ: 67,87 %.

15. Навеску технического KBr массой 0,3838 г растворили в воде и раствор оттитровали 23,80 мл раствора AgNO_3 ($T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,003546$). Вычислить массовую долю (%) KBr в образце. Ответ: 73,81 %.

16. Навеску смеси NaCl и NaNO_3 марки «х.ч.» массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,35 мл раствора AgNO_3 ($T(\text{AgNO}_3/\text{KCl}) = 0,003442$). Вычислить массовую долю (%) NaCl и NaNO_3 в смеси. Ответ: 60,53 %, 39,47 %.

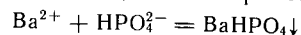
17. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл растворили 2,002 г технического KBr. К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,05560 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$). На титрование избытка $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ израсходовали 21,02 мл раствора NaCl ($T = 0,003522$). Вычислить массовую долю (%) KBr в образце. Ответ: 89,93 %.

18. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 3,256 г растворили в воде, раствор нейтрализовали азотной кислотой и довели объем до 200,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 50,00 мл 0,01 М AgNO_3 ($K = 0,9854$).

На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 21,48 мл раствора NH_4SCN ($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3) = 0,001952$). Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на NaCl в исследуемом образце. *Ответ:* 4,41 %.

19. Навеску смеси KCl и NaCl массой 1,479 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилили 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9580$). На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 23,50 мл 0,1 М KSCN ($K = 1,256$). Вычислить массовую долю (%) KCl в смеси. *Ответ:* 83,63 %.

20. Раствор соли бария объемом 25,00 мл подкислили по метиловому красному и после добавления этилового спирта оттитровывали ионы бария 22,50 мл 0,05080 М раствора Na_2HPO_4 :

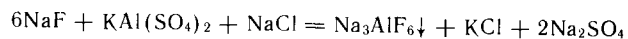


Определить концентрацию (г/л) бария в растворе. *Ответ:* 6,279 г/л.

21. К раствору, полученному растворением 0,1224 г цинковых белил, прибавлено 50,00 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, на титрование избытка которого израсходовано 12,82 мл раствора ZnSO_4 . Вычислить массовую долю (%) ZnO в белилах, если $T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,008517$, а 1,00 мл его эквивалентен 1,18 мл раствора ZnSO_4 (при титровании образуется $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$). *Ответ:* 90,26 %.

22. Навеску минерала массой 5,000 г сплавляли с карбонатом натрия. После выщелачивания плава, фильтрования и нейтрализации раствор разбавили до 500,0 мл. В аликвотной части 50,00 мл осадили PbClF . Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. На титрование хлорида израсходовали 12,25 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,9941$). Вычислить массовую долю (%) фтора в пробе. *Ответ:* 4,63 %.

23. Из кормового концентрата массой 2,500 г отогнали фтор, из отгона приготовили 100,0 мл раствора. К пробе 25,00 мл его добавили этанол, индикатор морин и оттитровали фторид 12,25 мл 0,001667 М $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ по реакции



Вычислить массовую долю (%) фтора в образце. *Ответ:* 0,38 %.

24. Какую массу органического вещества, содержащего около 7 % хлора, следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида расходовалось 18,0 мл 0,1 М AgNO_3 ? *Ответ:* 0,91 г.

25. Какую массу хлортетрациклина $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ ($M = 478,88$ г/моль) следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида расходовалось 20,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K = 0,8592$). *Ответ:* 0,4115 г.

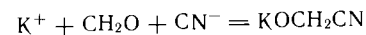
26. Какую массу монохлоруксусной кислоты ($M = 94,50$ г/моль) следует растворить в 500,00 мл воды, чтобы после обработки 20,00 мл полученного раствора спиртовым раствором KOH образовавшийся хлорид-ион осадить в ви-

де AgCl добавлением 50,00 мл 0,1000 М AgNO_3 и на титрование избытка серебра затратить 18,50 мл 0,1000 М NH_4SCN . *Ответ:* 7,44 г.

27. Какую массу хлортрианизена (хлорена) $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ ($M = 380,22$ г/моль) необходимо разрушить сжиганием, чтобы после растворения неорганического осадка на титрование хлорид-ионов было затрачено 18,00 мл 0,1 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) в присутствии FeSCN^{2+} в качестве индикатора (поправка на индикатор составляет 0,50 мл того же раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). *Ответ:* 0,6654 г.

28. Для определения содержания метилхлорида CH_3Cl ($M = 50,49$ г/моль) в воздухе через поглотительную склянку с этиловым спиртом пропустили пробу объемом 2,000 л, затем в полученном растворе провели щелочной гидролиз и выделившиеся хлорид-ионы осадили в виде AgCl добавлением 20,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K = 1,085$). На титрование избытка серебра было затрачено 15,50 мл 0,05 М NH_4SCN ($K = 0,9815$). Вычислить концентрацию (г/л) CH_3Cl в воздухе. *Ответ:* 0,008188 г/л.

29. Из навески протравы для семян массой 2,500 г отогнали формальдегид с водяным паром, собрали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и разбавили водой до метки. Аликвотную часть раствора объемом 20,00 мл обработали 25,00 мл 0,1145 М раствора KCN , при этом образовался циангидрин калия:



Избыток KCN удалили добавлением 50,00 мл 0,0900 М раствора AgNO_3 (при этом образовался осадок AgCN). На титрование избытка AgNO_3 в фильтрате и промывных водах израсходовано 21,50 мл 0,1076 М NH_4SCN . Рассчитать массовую долю (%) CH_2O в пробе, если $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30,03$ г/моль. *Ответ:* 23,66 %.

30. Навеску хлороформа CHCl_3 массой 0,1386 г обработали при нагревании в течение 1 ч спиртовым раствором KOH , при этом произошло омыление хлороформа до KCl . Охлажденный и нейтрализованный азотной кислотой раствор довели до 200,0 мл. На титрование пробы объемом 20,00 мл после добавления 40,00 мл 0,01 М AgNO_3 ($K = 1,087$) затратили 10,28 мл 0,01 М NH_4SCN ($K = 0,9118$). Вычислить массовую долю (%) хлороформа в анализируемом продукте, если $M(\text{CHCl}_3) = 119,38$ г/моль. *Ответ:* 97,92 %.

31. Навеску иодоформа CHI_3 массой 0,3501 г, содержащего индифферентные примеси, растворили в этиловом спирте и добавили 40,00 мл 0,1082 М раствора нитрата серебра и концентрированной азотной кислоты. Избыток нитрата серебра оттитровали 18,20 мл тиоцианата калия ($T = 0,009699$). Определить массовую долю (%) иодоформа в пробе, если $M(\text{CHI}_3) = 393,72$ г/моль. *Ответ:* 94,15 %.

32. К навеске *n*-хлорфенола ($M = 128,56$ г/моль) массой 0,1041 г после разложения до хлорида и других продуктов добавили 20,00 мл AgNO_3 ($T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,002810$). На титрование избытка AgNO_3 затратили 12,18 мл 0,06558 М NH_4SCN . Вы-

числить массовую долю (%) хлора в анализируемом образце. Сравнить его с теоретическим для C_6H_5OCl . Ответ: 26,78 %, теор. 27,58 %.

33. Продукты сгорания органического вещества вместе с содержащимся в нем в качестве примеси мышьяка массой 2,00 г были поглощены щелочным раствором H_2O_2 . Образовавшийся арсенат был оттитрован 15,85 мл 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ ($K = 0,9612$) в присутствии пиридилазорезорцина. Вычислить массовую долю (%) As в образце, если в результате титрования образуется $Pb_3(AsO_4)_2$. Ответ: 0,38 %.

34. Для определения хлора в хлорацетофеноне $C_6H_5COCH_2Cl$ ($M = 154,6$ г/моль) к навеске массой 0,6110 г после сжигания в токе кислорода и полного разложения добавили 50,00 мл 0,1 М $AgNO_3$ ($K = 0,9892$) и на титрование избытка $AgNO_3$ затратили 11,08 мл 0,1 М NH_4SCN ($K = 1,043$). Вычислить массовую долю (%) хлора в исследуемом объекте. Ответ: 21,99 %.

35. Навеску перхлордивинила C_4Cl_6 массой 0,1212 г ($M = 260,79$ г/моль) после сжигания с пероксидом водорода растворили в 250,0 мл разбавленной азотной кислоты. К 50,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,05 М $AgNO_3$ ($K = 1,025$), избыток которого оттитровывали 13,24 мл 0,05 М $KSCN$ ($K = 1,107$). Определить массовую долю (%) хлора в исследуемом образце и сравнить его с теоретическим. Ответ: 80,21 %; теор. 81,57 %.

Глава 13

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

13.1. МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ

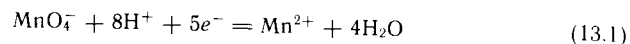
Перед изучением этой главы рекомендуется повторить материал о протекании реакций окисления—восстановления (см. гл. 6).

Молярная масса эквивалента окислителя или восстановителя зависит от числа принимаемых или отдаваемых электронов в данной реакции и численно равна отношению молярной массы вещества к числу принятых или отданных электронов:

$$M(f_{\text{эkv}}(X)X) = \frac{M(X)}{n},$$

где $M(f_{\text{эkv}}(X)X)$ — молярная масса эквивалента, а $M(X)$ — молярная масса вещества X ; n — число принятых или отданных электронов в данной реакции.

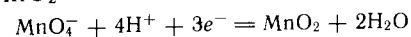
В кислой среде MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} :



поэтому молярная масса эквивалента $KMnO_4$ в этой реакции

$$M(f_{\text{эkv}}(KMnO_4)KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5}.$$

В слабокислой, нейтральной и щелочной средах восстановление происходит до MnO_2 :



и в этом случае

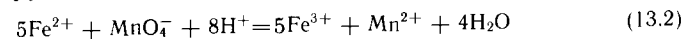
$$M(f_{\text{эkv}}(KMnO_4)KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{3}.$$

Составление уравнений полуреакций, подбор коэффициентов и другие особенности окислительно-восстановительных реакций рассмотрены в гл. 6, а расчет молярной массы эквивалента, фактора эквивалентности и других величин — в гл. 9.

13.2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций могут быть построены или в координатах ионный показатель как функция объема добавленного титранта, или в виде зависимости окислительно-восстановительного потенциала от объема добавленного рабочего раствора. На практике обычно применяют второй способ.

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 н. $FeSO_4$ раствором 0,1 н. $KMnO_4$ ($f_{\text{эkv}} = 1/5$) в кислой среде при $[H^+] = 1,0$ в соответствии с уравнением реакции



Константа равновесия этой реакции по уравнению (6.25) равна: $\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,06} = 62$ и $K = 10^{62}$. Очень большое численное значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо.

После добавления первых же капель перманганата калия в растворе образуются две окислительно-восстановительные пары: MnO_4^-/Mn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} , потенциал каждой из которых можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (13.3)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (13.4)$$

При расчете по любому из этих уравнений получится одно и то же значение потенциала. Однако из соображений простоты расчета до точки эквивалентности потенциал следует рассчитывать по уравнению (13.4), а после точки эквивалентности — по урав-

нению (13.3). Количество вещества Fe^{3+} до точки эквивалентности будет равно количеству вещества эквивалентов добавленного KMnO_4 , поскольку высокое численное значение константы равновесия говорит о практически полном сдвиге равновесия вправо.

Если к 100,0 мл 0,1 М FeSO_4 добавить 1,0 мл 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$), то в результате реакции (13.2) образуется эквивалентное количество вещества Fe^{3+} , концентрация которого в растворе будет равна $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 1,0}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация ионов Fe^{2+} составит 0,099 моль/л. Окислительно-восстановительный потенциал раствора рассчитывается по уравнению (13.4): $E = 0,77 + 0,06 \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,099} = 0,65$ В. Остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично (табл. 13.1).

Таблица 13.1. Изменение E при добавлении 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) к 100,0 мл 0,1 М FeSO_4 при $c(\text{H}^+) = 1$ моль/л

Добавлено KMnO_4 , мл	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	E , В
50,0	0,05	0,05	1,0	0,77
91,0	0,91	0,009	10,0	0,83
99,0	0,099	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^2$	0,89
99,9	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3$	0,95

В точке эквивалентности концентрация вещества рассчитывается с помощью константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (13.5)$$

Равновесную концентрацию MnO_4^- в точке эквивалентности обозначим как x , тогда $[\text{Fe}^{2+}] = 5x$ и концентрации остальных ионов составят: $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 - 5x = 5(0,02 - x)$ и $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02 - x$, примем также, что $[\text{H}^+] = 1$. Подставляем равновесные концентрации в уравнение (13.5) и вычисляем x :

$$x = \frac{5^5 (0,02 - x)^5 (0,02 - x)}{5^5 x^5} = 10^{62}.$$

При расчете получаем $x = \frac{0,02}{10^{10}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$, следовательно, $[\text{MnO}_4^-] = x = 2,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 5x = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

По уравнению (13.3) получаем $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 1^8}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,39$ В, а по уравнению (13.4): $E = 0,77 + 0,06 \lg \frac{0,1}{1,0 \cdot 10^{-11}} =$

$= 1,37$ В. Небольшое расхождение в величине E вполне объяснимо округлением при расчете равновесных концентраций. Потенциал в точке эквивалентности можно рассчитать также по уравнению

$$E_{\tau} = \frac{E_1^0 n_1 + E_2^0 n_2}{n_1 + n_2}, \quad E_{\tau} = \frac{1,51 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1}{5 + 1} = 1,39 \text{ В},$$

где E_1^0 и E_2^0 — стандартные потенциалы; n_1 и n_2 — число принятых или отданных электронов в полуреакции.

Избыток KMnO_4 в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создаст в растворе концентрацию перманганата $[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,02 \cdot 0,1}{100} = 2 \cdot 10^{-5}$, а концентрация $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02$ моль/л останется практически без изменений такой же, какой она была в точке эквивалентности. Подстановка этих значений в уравнение (13.3) дает $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,47$ В. Если перетитровать на 1,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,02 \cdot 1,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,49$ В, а если на 10,0 мл, то $[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,02 \cdot 10}{100} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $E = 1,51 + 0,012 \lg \times \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,50$ В. Кривая титрования Fe^{2+} перманганатом калия представлена на рис. 13.1.

В области точки эквивалентности при переходе от раствора, недотитрованного на 0,1 %, к раствору, перетитрованному на 0,1 %, потенциал изменяется больше чем на 0,5 В. Резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы, окраска которых изменяется при изменении потенциала. Ввиду необратимости системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в условиях титриметрического анализа реально наблюдаемый скачок титрования будет несколько меньше, чем рассчитанный. Равновесные концентрации веществ в точке эквивалентности и в других точках кривой титрования зависят от константы равновесия, которая, в свою очередь, определяется разностью стандартных потенциалов, как это можно видеть из уравнения (6.25). Чем больше разность стандартных потенциалов, тем больше

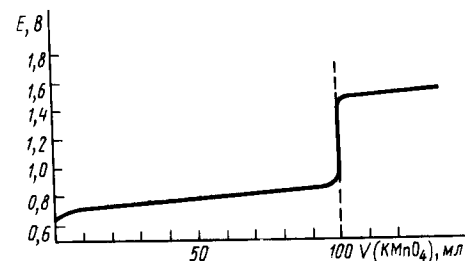


Рис. 13.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М FeSO_4 раствором 0,02 М KMnO_4 при $[\text{H}^+] = 1,0$

константа равновесия и тем больше скачок титрования. Если хотя бы один из компонентов пары связать в прочный комплекс, перевести в малорастворимое соединение и т. д., то образуется новая пара, стандартный потенциал которой связан с потенциалом исходной пары и логарифмом константы соответствующей химической реакции.

13.3. ИНДИКАТОРЫ

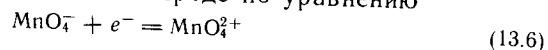
В титриметрических окислительно-восстановительных методах используют индикаторы двух типов. Индикаторы первого типа образуют окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Точку эквивалентности с помощью индикаторов этого типа определяют по исчезновению окраски раствора, если окрашенное соединение было образовано определяемым веществом с индикатором, или по появлению окраски, если окрашенное соединение возникает при взаимодействии индикатора с титрантом. Например, при различных иодометрических определениях, когда в качестве титранта используют раствор иода, точку эквивалентности определяют по появлению синей окраски иодкрахмала. Если иод титруют тиосульфатом натрия, то точку эквивалентности фиксируют по исчезновению синей окраски. К этому же типу индикаторов можно отнести и интенсивно окрашенные титранты, например KMnO_4 . В этом случае конец титрования определяют по не исчезающему красному окрашиванию раствора, вызванному добавлением избыточной капли перманганата.

Индикаторами второго типа являются так называемые окислительно-восстановительные или редокс-индикаторы. Эти вещества изменяют свою окраску при изменении потенциала системы. Принцип действия и основные характеристики индикаторов этого типа рассмотрены в гл. 6 (раздел 6.7).

13.4. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрический метод анализа основан на реакции перманганата калия с восстановителями преимущественно в кислой среде по схеме (13.1).

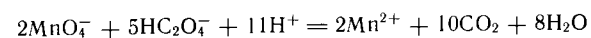
В анализе некоторых органических соединений используется восстановление в сильнощелочной среде по уравнению



13.4.1. Рабочие растворы

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске кристаллического препарата приготовить невозможно, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 и другие продукты разложения. Перед установлением точной концентрации раствор KMnO_4 выдерживают в темной склянке в течение

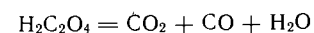
7...10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в дистиллированной воде полностью исключить не удастся (пыль, следы органических соединений и т. д.). Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. Необходимо учитывать, что вода обладает окислительно-восстановительными свойствами и может восстанавливать перманганат. Эта реакция идет медленно, но MnO_2 и прямой солнечный свет катализирует процесс разложения KMnO_4 , поэтому через 7...10 дней осадок MnO_2 необходимо удалить. Раствор KMnO_4 обычно осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр. Приготовленный таким образом раствор KMnO_4 не слишком низкой концентрации (0,05 н. и выше ($f_{\text{экв}} = 1/5$)) не изменяет титр продолжительное время. Титр раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к типу автокаталитических:



Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе предоставляет катализатор.

Титр перманганата калия можно установить также по оксиду мышьяка (III) или металлическому железу. Использование для установки титра металлического железа особенно целесообразно, если в дальнейшем предполагается перманганатометрическое определение этого элемента.

В перманганатометрии применяют также растворы восстановителей — соли Fe(II) , щавелевую кислоту и некоторые другие — для определения окислителей методом обратного титрования. Соединения Fe(II) на воздухе медленно окисляются, особенно в нейтральном растворе. Подкисление замедляет процесс окисления, однако обычно рекомендуется перед применением раствора Fe(II) в анализе проверить его титр. Оксалаты и щавелевая кислота в растворе медленно разлагаются:



Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы оксалатов рекомендуется хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

13.4.2. Индикаторы

В перманганатометрии часто обходятся без применения специального индикатора, так как сам перманганат имеет интенсивную

окраску и избыточная капля реагента легко обнаруживается по собственной окраске. Титрование раствора до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с, — обычный способ фиксирования точки эквивалентности в перманганатометрии. При титровании разбавленными растворами применяют редокс-индикаторы, такие, как дифениламинсульфокислота или ферроин (координационное соединение Fe(II) с 1,10-фенантролином).

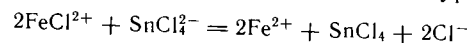
13.4.3. Практическое применение

Практическое применение перманганатометрии весьма многообразно. Перманганатометрически определяют восстановители методом прямого титрования, окислители — методом обратного титрования и некоторые вещества — титрованием по замещению.

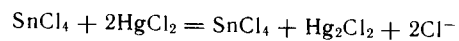
Определение восстановителей (прямое титрование). Перманганатометрический метод используют для определения железа, олова, урана, оксалатов, нитратов и других веществ.

Одним из наиболее важных практических применений перманганатометрии является определение железа. На анализ обычно поступают пробы, содержащие железо (III), поэтому перед титрованием его необходимо восстановить до железа (II). Пробу, содержащую только железо (II), титруют в сернокислом растворе в соответствии с уравнением (13.2) до появления бледно-розового окрашивания раствора, вызванного избыточной каплей перманганата калия. Ионы Fe(III) , образующиеся при титровании, имеют желтый цвет, что несколько затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Для более четкого обнаружения точки эквивалентности в пробу вводят фосфорную кислоту, образующую с ионами Fe(III) бесцветный комплекс. Для восстановления Fe(III) до Fe(II) можно использовать различные восстановители, необходимо лишь, чтобы восстановление шло достаточно быстро, никаких других продуктов восстановления, кроме Fe(II) , в растворе не было, а избыток восстановителя мог быть количественно удален перед титрованием раствора.

Широкое практическое применение нашел способ восстановления Fe(III) с помощью SnCl_2 . Восстановление Fe(III) раствором SnCl_2 в солянокислой среде происходит по уравнению



Избыток Sn(II) удаляется с помощью раствора сулемы:

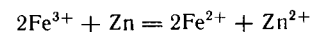


Железо (II) титруется перманганатом калия без отфильтровывания осадка Hg_2Cl_2 .

В ходе анализа следует учитывать возможность осложнений за счет индуцированного окисления хлорида перманганатом и за

счет того, что осадок Hg_2Cl_2 способен окисляться перманганатом. Ошибки за счет взаимодействия титранта с осадком каломели можно избежать, если при восстановлении Fe(III) ограничиться минимальным избытком Sn(II) . Тогда незначительный осадок каломели не сможет оказать заметного влияния на результат анализа. При большом избытке Sn(II) и последующем взаимодействии его с Hg_2Cl_2 возможно образование наряду с Hg_2Cl_2 даже металлической ртути, что приводит к значительному ускорению реакции Hg_2Cl_2 с перманганатом и вызывает большую погрешность определения. Индуцированное окисление хлорида предотвращается введением в анализируемый раствор защитной смеси Циммермана—Рейнгарда, состоящей из раствора MnSO_4 , фосфорной и серной кислот. Сульфат марганца предотвращает окисление хлорида, фосфорная кислота образует бесцветный комплекс с Fe(III) , что приводит к более четкому установлению точки эквивалентности, серная кислота обеспечивает необходимую кислотность раствора.

Другим распространенным приемом восстановления Fe(III) является использование редуктора Джонса, заполненного амальгамой цинка. Устройство редуктора схематично изображено на рис. 13.2. В нижней части стеклянной трубки 1 находится фарфоровая пластинка 2 с отверстиями, на которую положен слой асбеста. Трубка заполняется амальгамой цинка. При пропускании анализируемого раствора Fe(III) через редуктор Джонса, наполненный амальгамой цинка, происходит восстановление:



Полнота восстановления контролируется тиоцианатной реакцией на ионы Fe^{3+} . Восстановленный раствор титруется перманганатом калия. Железо (III) можно восстанавливать также сероводородом, разными металлами и другими восстановителями, однако практически всегда восстанавливают хлоридом олова (II) или с помощью редуктора Джонса.

По аналогичной методике с использованием редуктора Джонса определяют уран, восстанавливая его до U(IV) , и другие элементы. Прямым перманганатометрическим методом анализируют олово (II), сурьму (III), нитриты, пероксид водорода и другие соединения.

Определение окислителей (обратное титрование или титрование по остатку). Окислители восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты или арсенита натрия и избыток восстановителя оттитровывают перманганатом калия. Например,

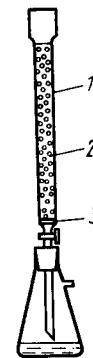
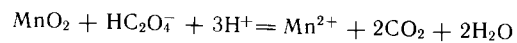


Рис. 13.2. Редуктор Джонса:

1 — стеклянная трубка; 2 — амальгама цинка; 3 — фарфоровая пластинка

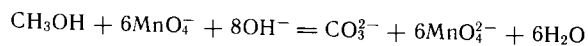
при анализе пиролюзита пробу растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты:



и избыток щавелевой кислоты оттитровывают перманганатом калия. Аналогично анализируют диоксид свинца, сурик и другие оксидители.

Определение ионов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (титрование по замещению). Этим методом могут быть определены, например, катионы кальция, стронция, бария, свинца, цинка и др., которые образуют малорастворимые оксалаты. При определении кальция осаждают оксалат кальция, затем после фильтрования и тщательного промывания растворяют осадок в серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия.

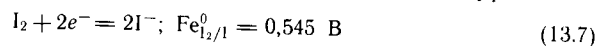
Анализ органических соединений. Окисление органических соединений перманганатом калия происходит с небольшой скоростью, что сдерживает практическое применение этого метода для анализа органических веществ. Тем не менее некоторые органические вещества можно с успехом определять этим методом, используя восстановление MnO_4^- в щелочной среде по схеме (13.6). Органические соединения при этом обычно окисляются до карбоната. По окончании реакции восстановления перманганата в щелочной среде раствор подкисляют и титруют MnO_4^- раствором железа (II) или другого подходящего восстановителя. Так определяют, например, метанол, который в щелочной среде окисляется перманганатом калия по схеме



Этим методом можно определить также муравьиную, винную, лимонную, салициловую и другие кислоты, глицерин, фенол, формальдегид и другие органические соединения.

13.5. ИОДОМЕТРИЯ

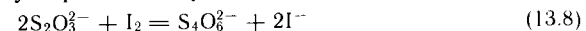
Основу иодометрических методов составляет полуреакция:



Уравнение (13.7) записано схематично, так как в практике для увеличения растворимости I_2 используют растворы иода в KI , а в этой системе образуются иодидные комплексы типа I_3^- . Однако для простоты обычно оставляют схему записи (13.7), тем более, что образование I_3^- лишь незначительно сказывается на величине стандартного потенциала. Судя по численному значению стандартного потенциала пары I_2/I^- — (0,545 В), свободный иод (или I_3^-) в растворе является окислителем средней силы, а иодид-ион I^- — средним по силе восстановителем. В титриметрических методах используют и окислительные свойства иода и восстановительные иодида. Методы, основанные на прямом

окислении веществ раствором иода, иногда называют иодиметрическими, а методы, в которых окисляется иодид с последующим титрованием выделившегося иода, — иодометрическими. Однако эта терминология соблюдается не строго и обе группы методов часто называют иодометрическими.

Иод, выделившийся в результате окисления иодид-иона I^- , титруют обычно тиосульфатом натрия:



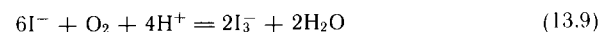
Реакция (13.8) относится в иодометрии к числу важнейших.

13.5.1. Рабочие растворы

Растворимость иода в воде невелика (около 0,2 г/л или примерно $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), поэтому его титрованные растворы готовят растворением точной навески свободного иода в концентрированном растворе KI . В растворе при этом образуется комплексный ион I_3^- , что существенно увеличивает растворимость иода, не сказываясь практически на величине стандартного потенциала этой редокс-системы. Иногда титр раствора иода устанавливают по As_2O_3 .

Хотя иод даже в растворе KI обладает заметной летучестью, при правильном хранении в склянках с притертой пробкой убыли концентрации иода практически не происходит.

Титр раствора иода при хранении может даже возрастать за счет окисления иодида растворенным в воде кислородом:

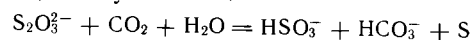


В нейтральном растворе окисление происходит очень медленно. В кислом растворе, на свету и при нагревании, а также в присутствии тяжелых металлов процесс (13.9) ускоряется, поэтому необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности при хранении (раствор необходимо хранить в темной склянке в прохладном месте). Титр раствора иода рекомендуется контролировать по реакции с тиосульфатом или арсенитом каждые несколько дней.

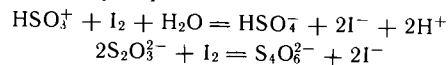
Рабочие растворы тиосульфата натрия готовят из перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим установлением точной концентрации по иоду, дихромату, металлической меди или другому веществу. По точной навеске твердой соли титрованный раствор, как правило, не готовят, поскольку кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без разложения можно хранить только в специальных условиях (например, над насыщенным раствором CaCl_2). Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 1...2 дня после приготовления. Растворы тиосульфата натрия при хранении претерпевают различные сложные химические превращения, часть которых ведет к увеличению титра, а часть — к его уменьшению.

Возрастание титра тиосульфата натрия по иоду в первое вре-

мя после приготовления раствора происходит за счет частичного превращения тиосульфата в сульфит под действием кислоты, даже такой слабой, как угольная:

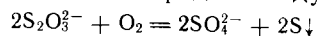


На окисление моля сульфита расходуется в 2 раза больше иода, чем на окисление тиосульфата:



С этим и связано некоторое возрастание титра тиосульфата по иоду.

Уменьшение титра тиосульфата натрия при хранении происходит за счет его окисления кислородом воздуха:



Процесс окисления катализируется ничтожными концентрациями солей меди (II). Для стабилизации раствора тиосульфата в него рекомендуется вводить небольшие добавки карбоната натрия. Частично эффект стабилизации, по-видимому, связан с тем, что карбонат связывает ионы меди и тем самым устраняет их каталитическое действие, а частично с увеличением pH раствора.

Другой причиной уменьшения титра является разложение растворенного тиосульфата микроорганизмами (тиобактериями), которые всегда находятся в воздухе и легко попадают в раствор. При pH 9...10 деятельность бактерий ослабляется, поэтому введение небольших добавок карбоната натрия в раствор тиосульфата и с этой точки зрения является желательным. Положительный эффект вызывает также введение в раствор тиосульфата дезинфицирующих реагентов, подавляющих действие микроорганизмов (хлороформа, иодида ртути (II) и др.), и защита раствора от действия прямого солнечного света (хранение раствора в темных или оранжевых склянках при рассеянном свете или в темноте).

Продукты разложения тиосульфата натрия могут реагировать также между собой, что еще больше осложняет общую картину превращений и равновесий в растворе. Титр разбавленных растворов тиосульфата рекомендуется проверять еженедельно. Если раствор помутнел, его выливают, так как выпадение серы свидетельствует о существенном и прогрессирующем разложении тиосульфата.

13.5.2. Индикаторы

Собственная желтая (до янтарно-коричневой) окраска иода в растворе достаточно интенсивна и при титровании бесцветных растворов позволяет обходиться без индикатора. В 100,0 мл раствора одна капля 0,1 М иода вызывает уже достаточно заметную на глаз желтую окраску. При титровании разбавленных или окрашенных растворов в качестве индикатора используют

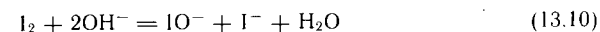
соединение иода с крахмалом, окрашивающее раствор в интенсивно синий цвет. Чувствительность реакции очень высока и позволяет фиксировать концентрации иода на порядок меньше, чем по собственной окраске иода. С повышением температуры чувствительность реакции уменьшается.

Растворы крахмала разрушаются при хранении в течение нескольких дней под действием бактерий. Хлороформ и иодид ртути (II) подавляют действие бактерий, скорость разложения крахмала в их присутствии резко снижается и раствор может храниться более продолжительное время. К анализируемому раствору, содержащему иод, крахмал добавляют в конце титрования, когда раствор приобретает слабую соломенно-желтую окраску, так как большие концентрации иода разрушают крахмал.

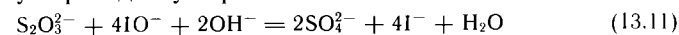
Интенсивную синюю окраску с иодом наряду с крахмалом дают многие соединения в состоянии коллоидного раствора: ацетаты некоторых редкоземельных элементов, кумарин, флаван, α-нафтафлаван, вариамин синий, иодид трифенилметиларсония и другие вещества. Иногда эти индикаторы более резко показывают конечную точку титрования, однако высокая чувствительность и другие достоинства иодкрахмальной реакции делают ее наиболее широко применяемой в анализе самых различных объектов.

13.5.3. Основные условия проведения реакции иода с тиосульфатом

Заключительным этапом многих иодометрических определений является реакция титрования иода тиосульфатом натрия. Иодометрические титрования выполняют на холоду, так как при нагревании становятся заметными потери иода за счет улетучивания из раствора и, кроме того, с повышением температуры существенно уменьшается чувствительность индикаторной иодкрахмальной реакции. Титрование нельзя проводить в щелочном растворе, так как в щелочной среде иод образует гипоиодит и некоторые другие продукты реакции:



Полнота протекания реакции (13.10) зависит от концентрации OH^- -ионов, увеличиваясь с повышением pH. Гипоиодит может окислить тиосульфат до сульфата:



Степень протекания реакции (13.11) также зависит от pH раствора. Таким образом, при титровании в щелочной среде наряду с реакцией (13.8) возможно взаимодействие по схеме (13.11). Неопределенность вклада каждой из этих реакций делает невозможным расчет результатов анализа. Иодометрические титрования рекомендуется поэтому проводить при $\text{pH} < 8,0$, а разбавленные (0,01 М) растворы титровать при $\text{pH} < 7,0$. При титро-

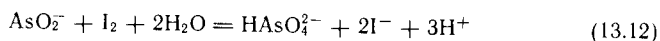
вании сильноокислых растворов возникает опасность окисления I^- кислородом воздуха. При pH от 0,0 до 7,0 реакция титрования по схеме (13.8) протекает быстро и точно по стехиометрии.

13.5.4. Практическое применение

Иодометрия является весьма универсальным методом. Иодометрически можно определять окислители, восстановители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но взаимодействующие с окислительно-восстановительными системами.

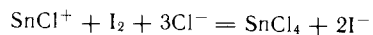
Определение восстановителей. Растворами иода можно непосредственно титровать соединения As (III), Sb (III), Sn (II), сульфит, сероводород и некоторые другие восстановители.

Иодометрическое титрование арсенита протекает по уравнению



Для полноты протекания реакции (13.12) ее проводят в растворе при pH ~ 7 в присутствии $NaHCO_3$ для связывания выделяющихся ионов водорода. Стандартные потенциалы пар $I_2/2I^-$ (0,545 В) и As (V)/As (III) (0,56 В) очень близки, поэтому направление реакции (13.12) можно легко изменять путем изменения концентрации ионов водорода. Действительно, в сильно-кислой среде реакция (13.12) протекает справа налево, т. е. As (V) окисляет иодид.

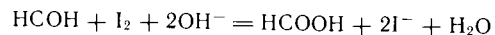
Иодометрическое определение олова проводят в солянокислой среде, в атмосфере CO_2 для предотвращения окисления кислородом воздуха:



Перед титрованием олово восстанавливают металлическим свинцом или никелем.

Сульфиды цинка, кадмия и некоторых других элементов можно определить, растворяя их в соляной кислоте, содержащей титрованный раствор иода, который окисляет сероводород до свободной серы, и титруя избыточное количество иода тиосульфатом натрия.

Иодометрические методы широко применяют для определения многих органических веществ: формальдегида, сахаров, ацетона, спиртов, азот- и серосодержащих соединений (семикарбазид, тиомочевина и т. д.) и др. В большинстве методик окисление органического вещества проводят в щелочном растворе, после окончания реакции раствор подкисляют и избыток иода оттитровывают тиосульфатом. Так, определяют, например, формальдегид:



Ацетон в щелочном растворе под действием иода образует иодоформ:

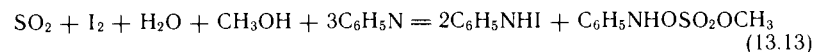


Тиомочевину можно титровать в кислом растворе, однако более хорошие результаты дает окисление в щелочной среде:



Определение заканчивается обратным титрованием иода в кислом растворе.

Своеобразно иодометрическое определение воды в органических растворителях и других материалах с помощью реактива Фишера, состоящего из иода, диоксида серы и пиридина в метаноле. Анализируемую пробу помещают в метиловый спирт и определяют воду титрованием указанным реактивом. Реакция титрования проходит в две стадии. Упрощенно она может быть представлена схемой



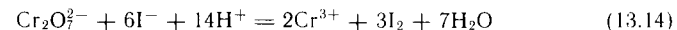
Стехиометрические соотношения уравнение (13.13) передает правильно. Конец титрования можно заметить визуально по появлению коричневой окраски комплекса иода с пиридином.

Устойчивость реактива Фишера невелика, поэтому в практике применяют различные модифицированные варианты с более устойчивыми растворами. Применяется, например, методика с двумя растворами.

В первом, содержащем диоксид серы, пиридин и метанол, пробу растворяют, а титруют вторым, которым является метанольный раствор иода. Каждый из этих растворов более устойчив и менее гигроскопичен, чем их смесь. Титр реактива Фишера устанавливают по раствору воды в метаноле, по чистой воде, по различным устойчивым кристаллогидратам, наиболее подходящим из которых является дигидрат тартрата натрия.

Реактив Фишера применяют для определения воды в органических соединениях почти всех классов. Исключение составляют соединения, вступающие в реакцию с тем или иным компонентом реактива. Используют реактив Фишера также для определения воды в неорганических веществах, хотя мешающие соединения здесь встречаются чаще, чем при анализе органических веществ. Мешают определению сильные окислители и восстановители, которые реагируют с иодом или иодидом. Перхлораты вообще нельзя анализировать реактивом Фишера, так как при этом образуется взрывоопасная композиция.

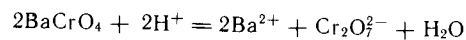
Определение окислителей. Иодометрическое определение окислителей основано на окислении иодид-иона и титровании выделившегося иода тиосульфатом натрия. Одной из наиболее важных реакций этого типа является реакция иодида с дихроматом:



Реакция (13.14) используется для установления титра тиосульфата по количеству выделившегося иода, для определения хрома в сталях и других материалах с предварительным окислением хрома до Cr(VI), а также для определения катионов, образующих малорастворимые хроматы (Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.).

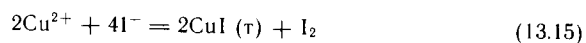
Реакция (13.14) идет в кислом растворе и избытке KI, причем рекомендуется выдерживать реагирующую смесь в темноте в течение 10...15 мин для полноты протекания процесса. Наилучшие результаты получаются, когда кислотность раствора находится в пределах 0,2...0,4 моль/л. При более высокой концентрации кислоты происходит заметное окисление иодида кислородом воздуха, а при более низкой кислотности реакция существенно замедляется. Выдерживание реагирующей смеси в темноте до окончания реакции необходимо еще и потому, что ионы Cr^{3+} , появляющиеся при восстановлении дихромата, образуют с тиосульфатом прочное комплексное соединение, что вызывает дополнительный расход тиосульфата натрия, так как связанный в комплекс $S_2O_3^{2-}$ реагирует с иодом очень медленно. Если титрование тиосульфатом натрия проводить после окончания реакции (13.14), то это осложнение не возникает, так как обычно ионы Cr^{3+} и $S_2O_3^{2-}$ при смешении комплексного соединения не образуют — комплексобразование происходит лишь тогда, когда реакция (13.14) происходит в присутствии тиосульфата. Медь (II) оказывает сильный каталитический эффект и реакция (13.14) даже в уксуснокислой среде заканчивается мгновенно, а образующийся ацетатный комплекс хрома уменьшает интенсивность окраски и способствует, таким образом, более четкому установлению точки эквивалентности.

Одним из практически важных применений реакции (13.14) является использование ее для иодометрического определения катионов, образующих малорастворимые хроматы (барий, свинец и др.). В этом методе анализируемый катион осаждают в виде хромата, который затем растворяют в кислоте:



Дихромат в растворе определяют иодометрически по реакции (13.14). Можно также осадить хромат бария избытком титрованного раствора дихромата калия и иодометрически определить не вошедшее в реакцию количество дихромата.

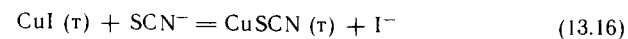
Определение меди. Стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ (0,545 В) заметно превышает соответствующее численное значение пары Cu^{2+}/Cu^+ (0,159 В), поэтому окисление иодида ионами меди (II) представляется нереальным. Сопоставление стандартных потенциалов показывает, что скорее можно говорить об окислении иодом, чем об окислении иодида. Однако на самом деле реакция окисления иодида ионами Cu^{2+} происходит количественно:



В результате взаимодействия Cu^{2+} и I^- происходит не только восстановление меди до Cu^+ , но и образуется малорастворимый CuI, что существенно повышает потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ . В разделе 6.3 было показано, что стандартный потенциал пары Cu^{2+}/CuI становится равным 0,865 В, что намного превышает стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$. Выделившийся I_2 титруют тиосульфатом натрия.

Существенное значение для протекания реакции (13.15) имеет концентрация иодида, которая в 4—5 раз должна превышать требуемую по стехиометрии, и кислотность раствора, хотя концентрация иона водорода и не входит в явном виде в уравнение реакции. Необходимо создание слабокислой среды, так как в нейтральных растворах ионы Cu^{2+} гидролизуются, а продукты гидролиза реагируют с иодидом очень медленно, что удлиняет процесс титрования и затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Установлено, что при иодометрическом определении меди в растворе должен быть $pH < 4$. В сильноокислых растворах ($[H^+] > 0,3$ моль/л) происходит индуцированное медью окисление иодида кислородом воздуха, что приводит к получению завышенных результатов.

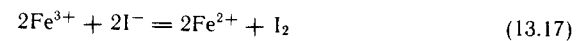
К снижению результатов приводит адсорбция ионов I_3^- осадком CuI. Влияние этого фактора можно значительно уменьшить, если в раствор ввести тиоцианат калия, который реагирует с CuI:



Растворимость тиоцианата меди (I) в 10 с лишним раз меньше растворимости CuI, что обеспечивает протекание реакции (13.16) по крайней мере на поверхности осадка. Тиоцианат меди CuSCN уже не адсорбирует I_3^- и, кроме того, введение тиоцианата увеличивает скачок титрования. Однако добавлять тиоцианат в начале титрования не следует, так как он может окисляться иодом.

Иодометрическое определение меди имеет большое практическое значение. Оно используется при анализе бронз, латуней, медных руд и т. д. Мешающего влияния Fe(III) избегают введением в раствор фторид- или пиррофосфат-ионов, образующих с Fe^{3+} прочные комплексы, которые уже не окисляются иодидом. При соблюдении всех условий иодометрический метод определения меди по точности не уступает электрогравиметрическому, но намного превосходит его по экспрессности.

Определение железа. Ионы Fe^{3+} окисляют I^- в кислом растворе:

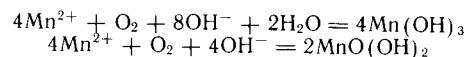


Окисление происходит количественно. Реакция (13.17) составляет основу иодометрического определения железа (III). Раствор должен быть довольно кислым (~ 0,1 М HCl) для подавления гидролиза иона Fe^{3+} , однако сильноокислый раствор создавать нельзя, чтобы не вызвать окисление иодида кислородом воздуха.

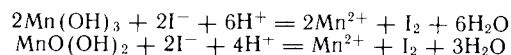
Серная кислота для подкисления нежелательна из-за образования сульфатных комплексов железа, препятствующих реакции (13.17). Наличие в растворе фосфат-, пирофосфат- и фторид-ионов вообще недопустимо, так как железо с этими анионами образует комплексные соединения, которые иодид уже не окисляет. Большого избытка HCl также следует избегать, так как хлоридные комплексы железа затрудняют протекание реакции (13.17).

Способность пирофосфата и некоторых других анионов связывать железо в комплекс, не реагирующий с иодидом, используют в практике для определения железа в смеси с другими окислителями, такими, как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или Cu^{2+} . Анализ смеси окислителей производится путем титрования двух порций раствора (обычно двух аликвот). К первой части раствора добавляют KI и по количеству выделившегося иода определяют сумму окислителей. К другой порции добавляют пирофосфат натрия или калия для связывания железа (III) и затем KI. В этой части раствора количество выделившегося иода пропорционально содержанию только второго окислителя. Концентрация железа рассчитывается по разности объемов тиосульфата, затраченного на титрование первой и второй порций анализируемого раствора.

Определение растворенного кислорода в воде. Классический метод Винклера определения растворенного кислорода в воде основан на окислении марганца (II) в щелочной среде растворенным кислородом и последующем окислении иодида гидроксидами марганца (III) и марганца (IV) при подкислении раствора. Практически поступают следующим образом. К пробе воды, содержащей растворенный кислород, добавляют сульфат марганца и щелочной раствор иодида калия. В щелочной среде ионы Mn^{2+} быстро окисляются растворенным кислородом:



При подкислении раствора гидроксиды марганца (III) и марганца (IV) окисляют иодид и растворяются:

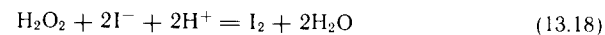


Выделяющийся иод титруют тиосульфатом натрия и рассчитывают содержание кислорода в воде. Хотя в результате окисления марганца (II) кислородом получается смесь гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ с неизвестным соотношением компонентов, это не осложняет анализ, так как количество выделившегося иода остается эквивалентным количеству растворенного кислорода.

Основным источником ошибок в определении кислорода методом Винклера является наличие в растворе окислителей, помимо кислорода, способных окислять Mn^{2+} , или восстановителей, реагирующих с гидроксидами марганца (III) или марганца (IV) или иодом в подкисленном растворе. Трудно также

учесть растворенный кислород, вносимый с реактивами. Погрешность за счет этих источников существенно снижается в различных модификациях метода Винклера, предусматривающих предварительную обработку пробы и постановку холостых опытов.

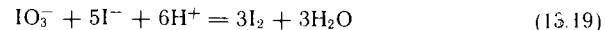
Определение пероксидов. Пероксид водорода, а также неорганические и органические пероксиды восстанавливаются иодидом в кислой среде:



Иод, как обычно, титруют тиосульфатом натрия.

Пероксид водорода с иодидом реагирует медленно. Скорость реакции (13.18) резко возрастает в присутствии катализаторов: соединений молибдена, вольфрама и некоторых других элементов, которые необходимо вводить в реакционную смесь для повышения скорости реакции. Для определения пероксидов в жирах и маслах в качестве растворителя используют ледяную уксусную кислоту или ее смесь с хлороформом или тетрахлоридом углерода. Титрование обычно проводят в атмосфере инертного газа, чтобы не допустить окисления иодида кислородом воздуха.

Определение кислот. Основой иодометрического определения кислот является реакция

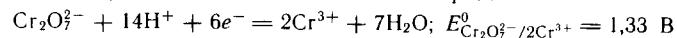


Как видно, количество вещества иода, выделившегося в результате реакции, равно количеству вещества водорода, вступившему в реакцию. Для определения кислоты к анализируемому раствору добавляют нейтральный раствор, содержащий KIO_3 и KI, и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия. При анализе сильных кислот метод дает очень хорошие результаты даже при титровании разбавленных растворов (10^{-3} М). Титрование слабых кислот сложнее, так как они по схеме (13.19) реагируют не полностью. Например, такие кислоты, как уксусная, щавелевая, винная и другие, в обычных условиях даже за 24 ч реагируют не полностью. Однако эти и другие кислоты с константой диссоциации порядка 10^{-6} и больше можно определить методом обратного титрования. К анализируемому раствору кислоты добавляют смесь KIO_3 и KI и избыток титрованного раствора тиосульфата натрия, который через 20...30 мин оттитровывают иодом.

Винную, лимонную и некоторые другие оксикислоты можно оттитровывать иодометрическим методом в присутствии ионов кальция, бария, магния или других катионов, образующих с оксикислотами устойчивые комплексные соединения. В таких условиях оксикислоты титруют так же, как обычные сильные кислоты.

13.6. ХРОМАТОМЕТРИЯ

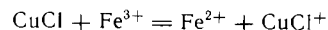
Основной реакцией методов хроматометрии является реакция окисления дихроматом калия в кислой среде:



По основному реактиву эту группу методов иногда называют дихроматометрией. Как показывает величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала, дихромат является менее сильным окислителем, чем перманганат, и его практическая применимость поэтому не столь широка.

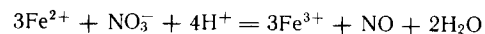
Рабочим раствором хроматометрии является раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кристаллический препарат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко приготовить достаточно чистым, он устойчив при хранении на воздухе, поэтому титрованные растворы дихромата калия готовят по точной навеске кристаллической соли. Раствор дихромата калия сохраняет неизменным титр длительное, неопределенно долгое время, его можно кипятить без разложения. Железо (II) титруется дихроматом в солянокислой среде без каких-либо побочных процессов и осложнений. Недостатком реактива является образование в результате реакции окрашенных ионов Cr^{3+} , затрудняющих своей окраской фиксирование точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют дифениламин, а также дифениламинсульфоновую кислоту, фенилантрапиловую и др.

Наиболее важными практическими применениями хроматометрии являются определение железа в различных пробах после предварительного восстановления его до Fe(II), а также урана, который предварительно переводят в U(IV). Кроме того, реакция титрования железа (II) дихроматом является заключительным этапом различных аналитических методик, основанных на реакциях взаимодействия Fe(III) или Fe(II) с определяемым веществом. Восстановители анализируют по методу замещения. Например, Cu(I) реагирует с Fe(III):



В результате реакции в растворе появляется количество ионов Fe^{2+} , эквивалентное количеству CuCl в исходной пробе. Окислители титруют по остатку. Например, хром в сталях окисляют до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют избыток титрованного раствора соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и не вошедшее в реакцию количество оттитровывают дихроматом.

Нитраты в растворе определяют, обрабатывая пробу раствором соли Мора при кипячении в инертной атмосфере в присутствии молибдата как катализатора:



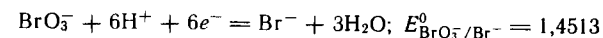
По охлаждении раствор титруют дихроматом.

Некоторые катионы титруют дихроматом непосредственно (Sn(II), Sb(III) и др.).

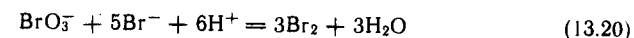
Хроматометрическое определение органических веществ широкого практического применения не получило в связи с неполнотой протекания многих реакций и появлением побочных продуктов (CO наряду с CO_2 и др.), количество которых контролировать не удавалось. Ряд веществ, однако, легко окисляется дихроматом до CO_2 и H_2O и их хроматометрическое определение имеет практическое значение. Это метанол, глицерин и некоторые другие вещества.

13.7. БРОМАТОМЕТРИЯ

Броматометрические определения основаны на реакции



Первая же избыточная капля бромата окисляет бромид-ион с образованием свободного брома:



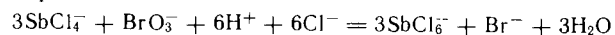
Реакция (13.20) в нейтральных растворах не протекает, поэтому нейтральный раствор, содержащий KBrO_3 и KBr , может храниться длительное время. При подкислении такого раствора немедленно протекает реакция (13.20) и выделяется свободный бром, являющийся также довольно сильным окислителем ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}$). В броматометрических определениях используется способность свободного брома вступать в реакцию с некоторыми органическими соединениями по точному стехиометрическому уравнению без образования каких-либо побочных продуктов. Таким образом можно отметить два основных типа броматометрических определений. В реакциях первого типа непосредственно используется реакция бромата с определяемым восстановителем, а в реакциях второго типа участвует свободный бром, выделяющийся по схеме (13.20) при взаимодействии бромата с бромидом. В реакциях первого типа также не исключается образование свободного брома как промежуточного продукта реакции, однако в таких реакциях бромид калия в реагирующую систему не вводят.

Рабочий раствор броматометрии — бромат калия — обычно готовят по точной навеске его кристаллической соли. Препарат KBrO_3 получается достаточно чистым после перекристаллизации из воды и высушивания при $150\ldots 180^\circ\text{C}$. Титр раствора бромата иногда проверяют иодометрическим методом, добавляя KI к отмеренному объему бромата и титруя выделившийся иод тиосульфатом натрия. Водные растворы бромата калия устойчивы неопределенно долго. В практике используют также бромат-бромидные нейтральные растворы, содержащие бромат калия точно известной концентрации и примерно пятикратный избыток бромида калия. При подкислении такой раствор выделяет свободный бром в количестве, эквивалентном взятому количеству бромата.

Индикаторами броматометрии являются азокрасители, такие,

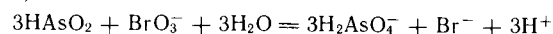
как метиловый, оранжевый или метиловый красный. В точке эквивалентности происходит необратимое окисление индикатора с образованием бесцветных продуктов. Азокрасители могут окисляться непосредственно броматом, поэтому перед точкой эквивалентности обычно вновь добавляют несколько капель индикатора, который обесцвечивается в точке эквивалентности. Обратимо изменяют свою окраску при проведении броматометрических определений *п*-этоксихризоидин, α -нафтофлавон, хинолиновый желтый и др.

Броматометрически определяют многие неорганические и органические восстановители и окислители. Одним из важных применений броматометрии является определение сурьмы. Титрование Sb (III) происходит при 70 °С в солянокислом растворе по уравнению реакции

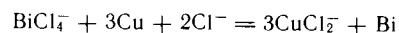


Титрование ведут до обесцвечивания метилового оранжевого.

Также при нагревании в солянокислом растворе определяют мышьяк (III):

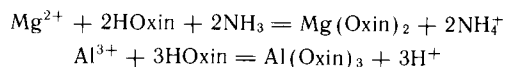


Сурьма (III) и мышьяк (III) могут быть определены в одном растворе без предварительного разделения. Сначала титруют оба восстановителя вместе, а затем сурьму (V) в этом растворе восстанавливают металлической ртутью до Sb (III) и снова титруют броматом калия. Мышьяк (V) ртутью не восстанавливается, поэтому второму титрованию не мешает. Прямым взаимодействием с броматом определяют олово (II), медь (I), таллий (I), пероксид водорода, гидразин и другие соединения. Интересно броматометрическое определение висмута, основанное на реакции окисления металлической меди в солянокислом растворе:

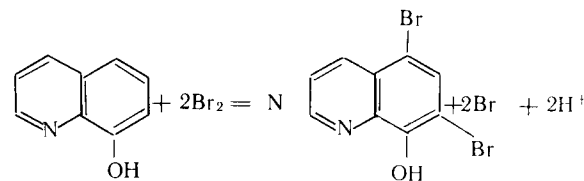


Полученный раствор меди (I) титруют броматом калия в присутствии метилового оранжевого. В точке эквивалентности индикатор разрушается и раствор приобретает голубую окраску, вызванную ионами Cu^{2+} . Определение селенитов, гидросиламина и некоторых других восстановителей проводят методом своеобразного двойного обратного титрования: к анализируемому раствору добавляют некоторый избыток бромата, затем к нему — избыток арсенита, который и оттитровывают броматом. При броматометрическом определении окислителей (перманганата, пероксидов, гипохлоритов и т. д.) к анализируемому раствору добавляют избыток арсенита, который затем оттитровывают броматом калия.

Большое практическое значение имеет броматометрический метод определения металлов, которые осаждаются 8-оксихинолином:

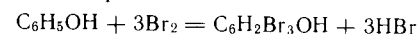


Осадок 8-оксихинолината металла отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и титруют бромат-бромидным раствором:



Броматометрическим методом определяют алюминий, кадмий, кобальт, медь, свинец, уран, цинк и многие другие элементы.

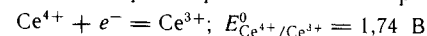
Аналогичную методику применяют с использованием антрахиновой кислоты. Антрахинонаты металлов после отделения растворяют в соляной кислоте и добавляют избыток бромат-бромидного раствора, который затем оттитровывают иодометрическим методом. Так определяют цинк, кобальт, медь и другие элементы. Броматометрический метод используют также в анализе органических соединений. Непосредственно броматом можно титровать тиомочевину, тиоэфиры, щавелевую кислоту и другие соединения. Еще более широкое применение в анализе органических веществ находит бромат-бромидный раствор, с помощью которого проводят бромирование многих органических соединений. Например, бромирование фенола происходит по схеме



Избыток бромата титруют иодометрически. Этим методом определяют фенол и его производные, салициловую кислоту, антрапирин и многие другие соединения.

13.8. ЦЕРИМЕТРИЯ

Основной реакцией цериметрии является превращение:



Как видно, Ce^{4+} является достаточно сильным окислителем. Потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ существенно зависит от кислотности раствора и природы кислоты. В хлорной или азотной кислоте потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ на 0,3...0,4 В выше, чем в серной или соляной. Зависимость от концентрации кислоты связана с ярко выраженной гидролизуемостью иона Ce^{4+} , вследствие чего растворы Ce^{4+} готовят в присутствии кислоты и цериметрические титрования проводят в кислой среде. Зависимость потенциала пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ от природы кислоты вызывается, по-видимому, образованием соответствующих комплексов, связывающих Ce^{4+} и понижающих, таким образом, потенциал пары.

Для приготовления рабочих растворов церия (IV) используют препараты $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или CeO_2 . Титрованный раствор нитрата церия можно приготовить

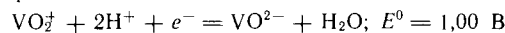
по точной навеске. В остальных случаях точную концентрацию раствора церия (IV) устанавливают по оксиду мышьяка (III), оксалату натрия или соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и некоторым другим веществам. В отсутствие катализатора реакция с мышьяком (III) протекает очень медленно: следы осмиевой кислоты вызывают резкое увеличение скорости процесса.

Собственная желтая окраска иона Ce^{4+} позволяет проводить титрование некоторых веществ без применения специального индикатора, особенно в горячих растворах, так как интенсивность желтой окраски иона Ce^{4+} с ростом температуры возрастает. Однако применение специальных индикаторов увеличивает точность анализа, поэтому их используют в большинстве методов. Индикаторами цериметрии являются ферроин (комплекс железа (II) с фенантролином), дифениламиновые производные и др. Используют также необратимо окисляющиеся церием (IV) метиловый оранжевый, метиловый красный и др.

Прямым титрованием методом цериметрии можно определить железо (II), олово (II), сурьму (III), мышьяк (III), уран (IV) и другие восстановители, а титрованием по остатку — различные окислители: диоксид марганца, диоксид свинца и т. д. Вторым рабочим раствором в цериметрии служит арсенит натрия (мышьяковистая кислота) или соль Мора. Методами цериметрии определяют также некоторые органические соединения: щавелевую, винную, лимонную, яблочную и другие кислоты, а также спирты, кетоны и т. д.

13.9. ВАНАДАТОМЕТРИЯ

Под общим названием ванадатометрии объединены методы, основанные на титровании соединениями ванадия различной валентности. Наибольшее практическое значение имеют методы титрования солями ванадия (V). В результате реакции соединения ванадия (V) могут восстанавливаться в зависимости от условий до валентного состояния (II), (III) или (IV). Реагирующей частицей в кислых растворах ванадия (V) является ванадил VO_2^+ или поливанадаты и основная реакция ванадатометрии может быть представлена схемой



С увеличением концентрации кислоты потенциал пары $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ возрастает.

Титрантом ванадатометрии является раствор ванадата аммония NH_4VO_3 . Его можно приготовить по точной навеске препарата. Растворы ванадата аммония при хранении устойчивы. В качестве индикатора ванадатометрических определений чаще всего используют фенилантранилиновую кислоту.

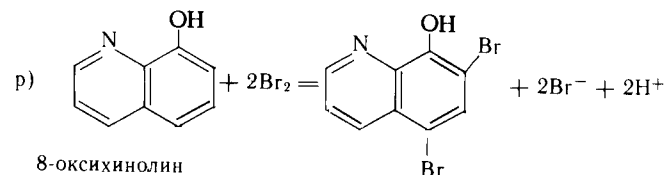
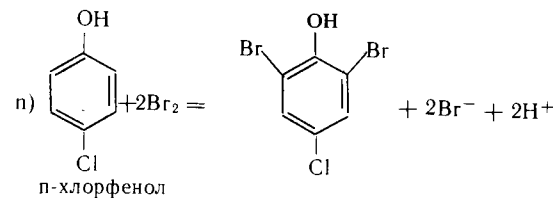
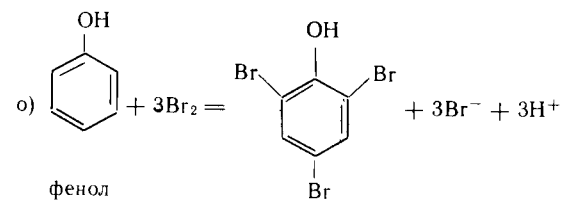
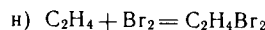
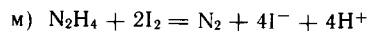
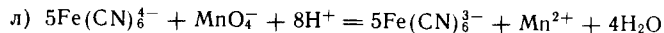
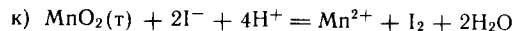
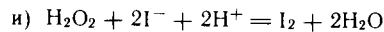
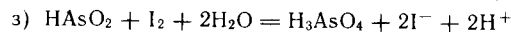
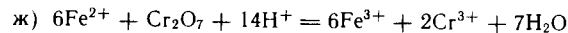
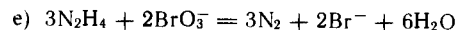
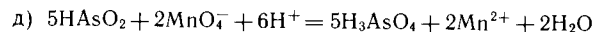
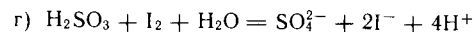
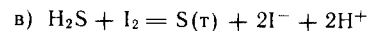
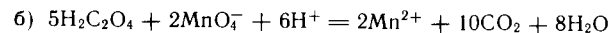
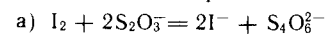
Ванадатометрически определяют железо (II), вольфрам (IV), уран (IV) и другие металлы. Восстановители определяют методом обратного титрования, добавляя избыток ванадата и оттитровывая его затем раствором соли Мора.

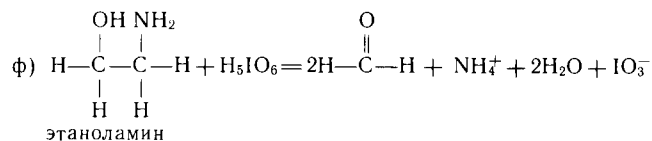
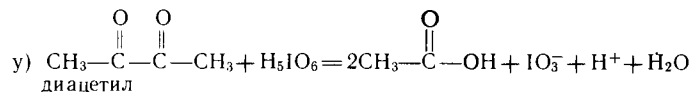
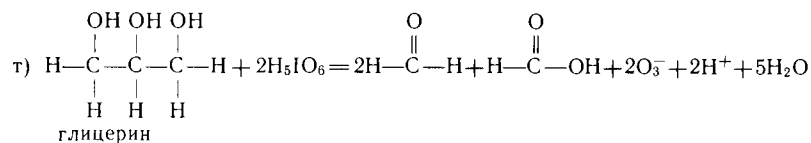
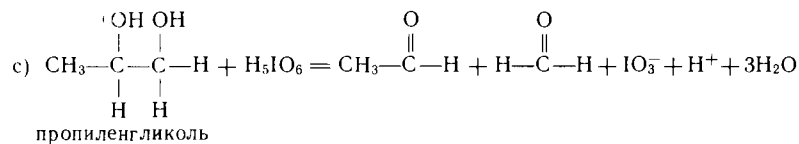
Вопросы

1. Назвать самые сильные окислители и самые сильные восстановители в водном растворе и привести значения их стандартных потенциалов.

2. Какие требования предъявляются к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в титриметрическом анализе?

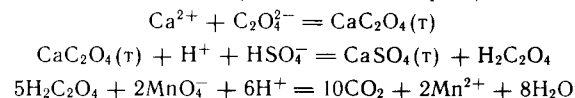
3. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакциях:



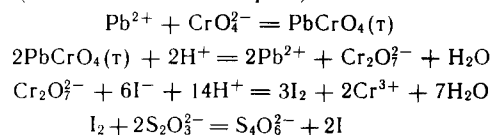


4. Определить молярную массу эквивалента веществ, титруемых по замещению в соответствии с указанными уравнениями реакций:

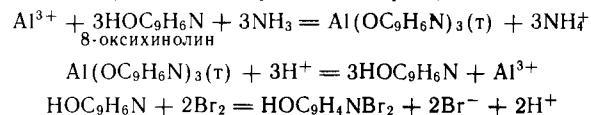
а) кальция (в методе перманганатометрии):



б) свинца (в методе иодометрии):



в) алюминия (в методе броматометрии)



5. Как зависит величина скачка титрования в методах окисления—восстановления от концентрации исходных растворов, концентрации ионов водорода, разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя?

6. В каком из указанных случаев: а) 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруется 0,02 М KMnO_4 при pH 0,0; б) 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруется 0,02 М KBrO_3 при pH 0,0 скачок титрования будет больше и почему?

7. Как изменится величина скачка в процессе титрования ионов Fe^{2+} раствором KMnO_4 при добавлении в раствор ионов PO_4^{3-} или F^- ?

8. Раствор HNO_2 может быть оттитрован 0,02 М KMnO_4 или 0,02 М KClO_3 при одинаковой кислотности растворов. В каком методе скачок титрования будет больше и почему?

9. Раствор H_2SO_3 титруется 0,02 М I_2 при различных значениях pH; 0,0 и 3,0. При каком pH скачок титрования будет больше?

10. Пояснить, почему реакция $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}(\text{т}) + \text{I}_2$ идет слева направо, а не наоборот, как это следовало бы из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

11. Какими способами фиксируется точка эквивалентности в методах окисления—восстановления? Привести конкретные примеры.

12. В чем состоит различие между редокс-индикаторами и специфическими индикаторами, применяемыми в методах окисления—восстановления?

13. Какие способы установления конечной точки титрования в методах окисления—восстановления наиболее распространены: безиндикаторный, с редокс-индикатором или с помощью специфического индикатора?

14. Как связан интервал перехода редокс-индикатора с его стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?

15. Как подбираются редокс-индикаторы? Привести конкретные примеры.

16. Величина скачка титрования составила 0,84...1,02 В. Какие редокс-индикаторы можно использовать в данном титровании?

17. Потенциал в точке эквивалентности оказался равным 1,05 В. Какой из редокс-индикаторов наиболее подходит для установления точки эквивалентности?

18. Можно ли использовать фенилантраниловую кислоту как индикатор при титровании 0,05 М HNO_2 0,02 М раствором KClO_3 при pH 0?

19. В трех различных окислительно-восстановительных реакциях значения потенциалов в точке эквивалентности оказались равными: 1,16; 0,97 и 0,75 В. В каком случае в качестве индикатора может быть использован дифенилбензидин?

20. Какие реакции называются автокаталитическими? Показать механизм автокатализа на конкретном примере.

21. Какие реакции называют индуцированными? Как объясняются реакции сопряженного окисления?

22. Каков механизм сопряженного окисления хлорид-ионов Cl^- при титровании Fe^{2+} перманганатом калия в солянокислой среде?

23. Какие реагенты вводят в раствор, содержащий Fe^{2+} .

и Cl^- -ионы, перед титрованием перманганатом и каково их значение?

24. Какие условия (температура, pH, скорость добавления титранта) необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором KMnO_4 ? Дать необходимые пояснения.

25. В каком отношении оксалат натрия является более удобным исходным веществом для установления титра KMnO_4 , чем щавелевая кислота?

26. Привести примеры перманганатометрического титрования: прямого, обратного и по замещению.

27. Предложить перманганатометрический способ определения двухвалентного, трехвалентного и общего содержания железа в растворе, если железо находится в обеих формах.

28. Сравнить достоинства и недостатки методов перманганатометрии и хроматометрии.

29. При каких условиях (температура, кислотность раствора, продолжительность титрования и др.) выполняются иодометрические определения?

30. Можно ли действием KI восстановить: а) Fe^{3+} до Fe^{2+} в присутствии H_2SO_4 ; б) Fe^{3+} до Fe^{2+} в присутствии H_3PO_4 ; в) H_3AsO_4 до HAsO_2 при pH 3,0; г) Sn^{4+} до Sn^{2+} ; д) Cu^{2+} до Cu^+ ?

31. Иодометрическое определение сульфитов можно проводить прямым и обратным титрованием. Как это практически осуществляется и почему предпочтителен метод обратного титрования?

32. Как иодометрически определяют содержание: а) окислителей; б) восстановителей; в) ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Fe^{3+} при их совместном присутствии? Для каждого случая записать уравнения реакций, расчетные формулы и указать значения молярной массы эквивалента определяемых веществ.

33. Какие индикаторы используют в методе броматометрии? На чем основано их действие?

34. Для титрования каких веществ используется бромат-бромидный раствор? Как устанавливается концентрация этого раствора и что является фактически титрантом при его использовании? Записать уравнения реакций.

35. Назвать окислительно-восстановительный метод, с помощью которого определяют содержание сильных кислот в водном растворе. Записать уравнения реакций.

36. Назвать основные реактивы и средства, используемые для предварительного восстановления веществ, определяемых титрованием. Каким требованиям должны удовлетворять эти восстановители?

37. Построить кривые титрования и подобрать индикатор при титровании: а) 0,1 М FeSO_4 0,02 М раствором KMnO_4 при pH 0,0 и pH 3,0; б) 0,05 М HAsO_2 0,02 М раствором KMnO_4 при pH 2,0; в) 0,02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 М раствором I_2 ; г) 0,1 М FeSO_4 0,1 М раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; 5) 0,1 М FeSO_4 0,05 М раство-

ром NH_4VO_3 при $c(\text{H}^+) = 1,0$ моль/л; д) 0,05 М SnCl_2 0,05 М раствором NH_4VO_3 при $c(\text{H}^+) = 1,0$ моль/л.

38. Рассчитать область скачка титрования, окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности и подобрать индикатор при титровании: а) 0,05 М FeSO_4 0,01 М раствором KClO_3 при $c(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л; б) 0,1 М FeSO_4 0,02 М раствором KBrO_3 при $c(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л; в) 0,05 М H_2SO_3 0,02 М раствором KMnO_4 при $c(\text{H}^+) = 1,0$ моль/л и 10^{-3} моль/л; г) 0,05 М FeSO_4 0,01 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $c(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л; д) 0,05 М HNO_2 0,02 М раствором KMnO_4 при $c(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л; е) 0,05 М HNO_2 0,02 М раствором KClO_3 при $c(\text{H}^+) = 1,0$ моль/л и 0,1 моль/л; ж) 0,06 М SnCl_2 0,02 М раствором KBrO_3 при pH 0,0 и pH 2,0; з) 0,01 М H_2SO_3 0,01 М раствором I_2 при pH 0,0 и pH 2,0; и) 0,03 М HAsO_2 0,01 М раствором KIO_3 при $c(\text{H}^+) = 3,0$ моль/л; к) 0,05 М HAsO_2 0,05 М раствором I_2 при $c(\text{H}^+) = 10^{-3}$ моль/л; л) 0,1 М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,02 М раствором KMnO_4 при $c(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л; м) 0,05 М $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 0,02 М раствором KMnO_4 при pH 1,0; н) 0,03 М HAsO_2 0,01 М раствором NaClO_3 при pH 0,0; о) 0,03 М SbCl_3 0,05 М раствором KBrO_3 при pH 0,0.



Задачи

1. Уран восстановили до U^{3+} и продуванием воздуха через раствор окислили до U^{4+} . На титрование 25,00 мл раствора урана израсходовали 18,35 мл 0,08520 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Рассчитать концентрацию урана в растворе (г/л).

Масса урана в 25,00 мл исследуемого раствора вычисляется по формуле

$$m(\text{U}) = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(f_{\text{экв}}(\text{U})\text{U})}{1000}$$

Концентрацию урана в растворе (г/л) можно выразить следующим образом:

$$c(\text{U}) = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(f_{\text{экв}}(\text{U})\text{U}) \cdot 1000}{1000 \cdot 25,00}$$

При титровании раствором KMnO_4 уран окисляется по схеме



Следовательно, фактор эквивалентности урана $f_{\text{экв}}(\text{U}) = 1/2$ и $M(1/2\text{U}) = 1/2 \cdot 238,029 = 119,015$.

Таким образом, концентрация урана в растворе составляет:

$$c(\text{U}) = \frac{0,08520 \cdot 18,35 \cdot 119,015 \cdot 1000}{1000 \cdot 25,00} = 7,4428 = 7,443 \text{ г/л.}$$

2. Навеску руды, содержащей MnO_2 , массой 0,4050 г обработали 50,00 мл 0,100 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) в присутствии H_2SO_4 . На титрование избытка щавелевой кислоты израсходова-

ли 21,42 мл раствора перманганата с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005836$. Вычислить массовую долю (%) марганца в руде.

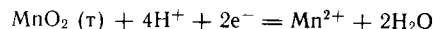
Определение выполнено по методу обратного титрования, поэтому

$$\omega(\text{Mn}) = \left(\frac{c^{1/2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c^{1/5} \text{KMnO}_4 V(\text{KMnO}_4)}{1000} \right) \times \\ \times M(f_{\text{экв}}(\text{Mn}) \text{Mn}) \frac{100}{m(\text{пробы})}.$$

В условии задачи отсутствует значение $c^{1/5} \text{KMnO}_4$, но дана величина $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$. Выражаем концентрацию KMnO_4 через данный условный титр:

$$c^{1/5} \text{KMnO}_4 = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) 1000}{M(\text{Fe})}; f_{\text{экв}}(\text{Fe}) = 1.$$

Восстановление MnO_2 происходит по схеме



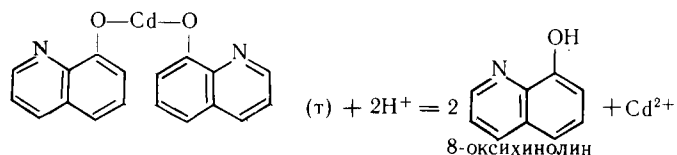
Следовательно, фактор эквивалентности марганца составляет: $f_{\text{экв}}(\text{Mn}) = 1/2$, отсюда $M^{1/2}(\text{Mn}) = 1/2 \cdot 54,938 = 27,469$.

Подставляем численные значения в первоначальное уравнение и находим содержание марганца в руде:

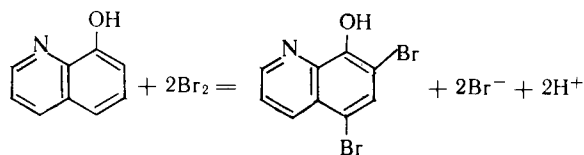
$$\left(\frac{0,1000 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,005836 \cdot 1000 \cdot 21,42}{1000 \cdot 55,847} \right) \cdot 27,469 \cdot \frac{100}{0,4050} = 18,7305 = 18,73\%.$$

3. К раствору CdSO_4 объемом 20,00 мл добавили оксихинолин. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в соляной кислоте; выделившийся 8-оксихинолин после прибавления раствора KBr оттитровали 18,20 мл 0,1010 н. раствора KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/16$). Вычислить молярную концентрацию и титр раствора CdSO_4 .

Записываем уравнение реакции растворения оксихинолината кадмия:



Выделившийся 8-оксихинолин титруют раствором KBrO_3 , но фактическим титрантом является Br_2 как продукт взаимодействия KBrO_3 и Br_2 ($\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$):



Из уравнения видно, что на каждый моль 8-оксихинолина расходуется 2 моль Br_2 , т. е. 4 электрона ($\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$), а на моль CdOx_2 приходится $4 \cdot 2 = 8$ электронов. В связи с этим при броматометрическом определении кадмия по замещению через оксихинолинат фактор эквивалентности сульфата кад-

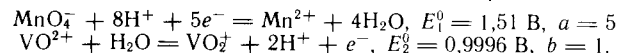
мия составит $1/8$. Выражаем массу CdSO_4 в 20,00 мл раствора через молярную концентрацию эквивалента KBrO_3 , причем $f_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = 1/6$, так как $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$: $m = c^{1/6} \text{KBrO}_3 V(\text{KBrO}_3) \cdot M^{1/8} \text{CdSO}_4 \cdot 1/1000$. Находим молярную концентрацию CdSO_4 в исходном растворе:

$$c(\text{CdSO}_4) = \frac{c^{1/6} \text{KBrO}_3 V(\text{KBrO}_3) M^{1/8} \text{CdSO}_4 \cdot 1000}{1000M(\text{CdSO}_4) \cdot 20,00} = \\ = \frac{0,1010 \cdot 18,20}{8 \cdot 20,00} = 0,01149 \text{ моль/л}.$$

Вычисляем титр этого раствора, исходя из молярной концентрации: $T(\text{CdSO}_4) = c(\text{CdSO}_4) \cdot M(\text{CdSO}_4) \cdot 1/1000 = 0,01149 \cdot 208,47 \cdot 10^{-3} = 2,395 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$.

4. Рассчитать индикаторную ошибку титрования 20,00 мл 0,1 н. сульфата ванадила VOSO_4 ($f_{\text{экв}} = 1$) 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л с *N*-фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора (интервал перехода равен $E_{\text{инд}} \pm 0,03 = 1,08 \pm 0,03 \text{ В}$).

В расчетах используем значения E^0 следующих полуреакций:



где a и b — числа принятых и отданных электронов в соответствующих полуреакциях. Находим значение окислительно-восстановительного потенциала системы в точке эквивалентности:

$$E = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a + b} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,9996}{6} = 1,42 \text{ В}.$$

В этом уравнении E_1^0 и E_2^0 — значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.

Интервал перехода используемого индикатора составляет $1,05 + 1,11 \text{ В}$ (см. условие примера). В связи с тем, что значение E в точке эквивалентности (1,42 В) существенно выше верхнего значения интервала перехода индикатора, при использовании *N*-фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора раствор VOSO_4 будет недотитрован, при этом в конце титрования значение потенциала составит 1,11 В (в данном случае берем верхнее значение интервала перехода). Подставляем это значение в уравнение Нернста для ванадиевой пары и находим ошибку:

$$1,11 = 0,9996 + 0,059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]};$$

$$\lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = \frac{1,11 - 0,9996}{0,059} = \frac{0,1106}{0,059} = 1,87;$$

$$\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = 10^{1,87} = 74, \text{ т. е. } [\text{VO}_2^+] = 74 \cdot [\text{VO}^{2+}].$$

$$\text{Ошибка} = \frac{[\text{VO}^{2+}] 100}{[\text{VO}^{2+}] + [\text{VO}_2^+]} = \frac{[\text{VO}^{2+}] \cdot 100}{[\text{VO}^{2+}] + 74[\text{VO}^{2+}]} = \frac{100[\text{VO}^{2+}]}{75[\text{VO}^{2+}]} = 1,33\%.$$

Поскольку раствор недотитрован, ошибка титрования должна иметь знак минус, т. е. $-1,33\%$. Ввиду существенной ошибки для точного титрования ионов VO^{2+} раствором KMnO_4 данный индикатор рекомендовать нельзя.

5. Какую массу KMnO_4 надо взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,05 н. раствора ($f_{\text{экв}} = 1/5$); б) 500 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005932$; в) 250,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = 0,005246$? Во всех случаях предусматривается титрование в кислой среде. Ответ: а) 0,7902 г; б) 1,6786 г; в) 1,4783 г.

6. Какой объем 0,5000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) необходимо прибавить к 500,0 мл раствора с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,00280$, чтобы получить: а) раствор с $T(\text{KMnO}_4) = 0,004250$; б) раствор с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,00400$; Ответ: а) 115,35 мл; б) 25,07 мл.

7. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,1000 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$), чтобы получить: а) раствор с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,003922$; б) раствор с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,00500$? Ответ: а) 625,1 мл; б) 558,5 мл.

8. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,02 н. раствора ($f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1$); б) 200,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,006432$; в) 250,0 мл раствора с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,001345$? Ответ: а) 2,4818 г; б) 2,5157 г; в) 1,3132 г.

9. На титрование 20,00 мл раствора FeSO_4 в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Сколько воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500 н. ($f_{\text{экв}} = 1$)? Ответ: 250,0 мл.

10. Вычислить молярную концентрацию раствора I_2 , если на титрование 0,1008 г As_2O_3 израсходовано 20,00 мл этого раствора? Ответ: 0,1019 моль/л.

11. Навеску стали массой 0,2548 г с содержанием марганца 1,09% растворили, окислили марганец до MnO_4^- и оттитровали 18,50 мл раствора Na_3AsO_3 . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора Na_2AsO_3 и его титр по Mn . Ответ: 0,01366 моль/л $1/2\text{Na}_3\text{AsP}_3$; 0,0001501 г/мл.

12. Какую массу руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$)? Ответ: 0,27 г.

13. Рассчитать массу вещества, содержащего 0,3% серы, чтобы на титрование полученного из нее H_2S потребовалось 10,00 мл 0,0500 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$). Ответ: 2,6717 г.

14. К кислому раствору KI прибавили 20,00 мл 0,1133 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) и выделившийся иод оттитровали 25,90 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ответ: 0,08749 моль/л.

15. Вычислить концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (моль/л), если 20,00 мл раствора дихромата с $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,005584$ г/мл после добавления KI выделяют такое количество I_2 , которое оттитровывается 32,46 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ответ: 0,06161 моль/л.

16. К навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 0,1500 г добавили HCl и избыточное количество KI , выделившийся иод оттитровали 21,65 мл раствора тиосульфата. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$. Ответ: 0,1413 моль/л; 0,01793 г/мл.

17. Из технического сульфита натрия массой 0,5600 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл раствора

израсходовали 16,20 мл раствора иода, имеющего $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3) = 0,002473$. Определить массовую долю (%) Na_2SO_3 в образце. Ответ: 91,15%.

18. В 20,00 мл раствора FeCl_3 железо восстановили до Fe^{2+} с помощью SnCl_2 (избыток последнего удалили действием HgCl_2) и оттитровали 19,20 мл 0,1045 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Какая масса Fe содержалась в 100,00 мл исходного раствора? Ответ: 0,5603 г.

19. Навеску пергидроля массой 2,5000 г перенесли в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 18,72 мл 0,1 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$) ($K = 1,124$). Вычислить массовую долю (%) H_2O_2 в пергидроле. Ответ: 28,63%.

20. Навеску пробы, состоящей только из Fe и Fe_2O_3 , массой 0,2250 г растворили, восстановили железо до Fe^{2+} и оттитровали 37,50 мл 0,0991 н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) Fe и Fe_2O_3 в пробе. Ответ: 74,18% Fe и 25,82% Fe_2O_3 .

21. После растворения цемента массой 0,5020 г и отделения кремниевой кислоты железо восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 15,41 мл раствора дихромата калия ($T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,000500$). Вычислить массовую долю (%) Fe_2O_3 в цементе. Ответ: 2,50%.

22. После растворения навески оксида железа массой 0,1000 г и восстановления железа до Fe^{3+} на титрование израсходовали 12,61 мл 0,09931 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Определить, какую формулу имел анализируемый оксид: FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4 ? Ответ: Fe_2O_3 .

23. Навеску технического CuCl массой 0,2600 г растворили в избытке солянокислого раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. На титрование образовавшихся ионов Fe^{2+} израсходовали 20,18 мл 0,1200 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Найти массовую долю (%) в образце. Ответ: 92,21%.

24. Определить массовую долю (%) Sn в бронзе, если на титрование раствора, полученного из 0,9122 г бронзы, израсходовали 15,73 мл 0,03523 н. I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$). Ответ: 3,61%.

25. Серу из навески угля массой 0,1906 г перевели в SO_2 , который поглотили разбавленным раствором крахмала и оттитровали 20,45 мл 0,02088 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$). Рассчитать массовую долю (%) серы в угле. Ответ: 3,59%.

26. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в HCl , ионы Ca^{2+} осадил в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и образовавшуюся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$. Рассчитать массовую долю (%) CaCO_3 в известняке. Ответ: 69,23%.

27. Кальций из раствора осадил в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленной H_2SO_4 . Образовавшуюся кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 20,15 мл раствора

КМnO₄, имеющего $T(\text{КМnO}_4/\text{CaO}) = 0,01752$. Какая масса кальция содержалась в растворе? *Ответ: 0,2523 г.*

28. Уран, содержащийся в 50,00 мл раствора, пропустили через редуктор Джонса для восстановления до U^{3+} . Продуванием воздуха через раствор окислили уран до U^{4+} , и на титрование последнего израсходовали 21,30 мл 0,09940 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Рассчитать концентрацию урана в растворе (г/л). *Ответ: 5,04 г/л.*

29. Вольфрам, содержащийся в 25,00 мл раствора, восстановили до W (III) с помощью гранулированного свинца. Затем к раствору прибавили избыток железоаммонийных квасцов ($\text{W (III)} + 3\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{W (VI)} + 3\text{Fe}^{2+}$) и образовавшиеся ионы Fe^{2+} оттитровали 21,20 мл 0,05025 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) в присутствии дифениламиносульфокислоты в качестве индикатора. Определить концентрацию вольфрама в растворе (мг/мл). *Ответ: 2,61 мг/мл.*

30. К раствору, содержащему 0,1510 г технического KClO_3 , прилили 100,0 мл 0,09852 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$), избыток которого оттитровали 22,60 мл 0,1146 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Вычислить массовую долю (%) KClO_3 в образце. *Ответ: 98,23 %.*

31. Рассчитать массовую долю (%) MnO_2 в природном пиропзите, если образец массой 0,4000 г обработали разбавленной H_2SO_4 , содержащей 0,6000 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и избыток щавелевой кислоты оттитровали 23,26 мл 0,1129 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). *Ответ: 74,91 %.*

32. Рассчитать массу образца, содержащего около 65 % MnO_2 , чтобы после взаимодействия с 50,0 мл 0,1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/5$) избыток ее оттитровывался 25,0 мл раствора KMnO_4 (1,00 мл раствора KMnO_4 эквивалентен 1,05 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). *Ответ: 0,1588 г.*

33. К раствору KClO_3 прибавили 50,00 мл 0,1048 М раствора FeSO_4 , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). Какая масса KClO_3 содержалась в растворе? *Ответ: 0,0684 г.*

34. Какая масса кальция содержится в 250,0 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1000 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и отделения образовавшегося осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на титрование избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 15,00 мл 0,02000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$)? *Ответ: 0,7415 г.*

35. После растворения навески стали массой 1,2430 г хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К раствору прибавили 35,00 мл раствора соли Мора и избыток Fe^{2+} оттитровали 16,12 мл раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) Cr в стали, если $T(\text{KMnO}_4) = 0,001510$, а 25,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 24,10 мл раствора KMnO_4 . *Ответ: 1,17 %.*

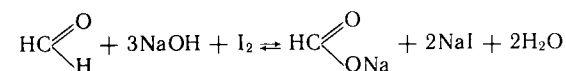
36. Навеску нитрозы (H_2SO_4 с оксидами азота) массой 1,025 г взвесили в стеклянной ампуле и разбили ее в 25,00 мл 0,1000 н. KMnO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/5$). После окончания реакции добавили 20,00 мл 0,1000 М FeSO_4 и избыток железа (II) оттитровали

17,50 мл 0,1000 н. KMnO_4 . Вычислить массовую долю (%) N_2O_3 в нитрозе. *Ответ: 4,17 %.*

37. Навеску технического Na_2SO_3 массой 0,4680 г прибавили к 100,0 мл 0,1000 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$). Избыток иода оттитровали 42,40 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, имеющего $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006215$. Вычислить массовую долю (%) Na_2SO_3 в образце. *Ответ: 80,53 %.*

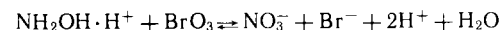
38. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$) и избыток иода оттитровали 11,00 мл 0,02040 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить концентрацию H_2S в растворе (г/л). *Ответ: 0,5150 г/л.*

39. Для определения содержания формальдегида НСОН навеску технического препарата массой 0,2879 г растворили в воде, добавили NaOH и 50,00 мл 0,1004 н. раствора I_2 ($f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$):



После подкисления раствора на титрование избытка иода пошло 15,20 мл раствора тиосульфата с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01600$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате. *Ответ: 18,16 %.*

40. К 25,00 мл раствора солянокислого гидроксилamina прибавили 25,00 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$) ($K = 0,9876$):



Избыток бромата оттитровали иодометрически, затратив 15,00 мл раствора тиосульфата с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01634$. Определить концентрацию раствора гидроксилamina NH_2OH (г/л). *Ответ: 0,2023 г/л.*

41. Для определения хрома (III) в присутствии ионов CrO_4^{2-} к 20,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1032 н. раствора NaBrO ($f_{\text{экв}} = 1/2$) и некоторое количество концентрированного раствора NaOH , а избыток гипобромита оттитровали 21,45 мл 0,1014 н. раствора H_2O_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Какая была концентрация Cr^{3+} (г/л) в анализируемом растворе? *Ответ: 2,5868 г/л.*

42. Рассчитать массовую долю (%) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили к этому раствору KI и на титрование выделившегося I_2 израсходовали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006208$. *Ответ: 18,21 %.*

43. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали 22,40 мл 0,1010 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе? *Ответ: 0,03848 г.*

44. Раствор H_2O_2 приготовили разбавлением 25,00 мл 3 %-ной перекиси водорода до 250,0 мл. Сколько миллилитров полученного

раствора следует взять, чтобы на его титрование после обработки HCl и KI израсходовать 25,00 мл 0,1500 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? *Ответ:* 21,26 мл.

45. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2 % хлора, следует взять, чтобы на ее иодометрическое титрование израсходовать около 20,00 мл раствора тиосульфата натрия T ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) = 0,02453)? *Ответ:* 3,50 мл.

46. В мерную колбу вместимостью 250,0 мл поместили навеску белильной извести массой 3,359 г и добавили воды до метки. На иодометрическое титрование 25,00 мл полученного раствора потребовалось 18,29 мл раствора тиосульфата с T ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) = 0,2453. Вычислить массовую долю (%) активного хлора в белильной извести. *Ответ:* 19,08 %.

47. Пробу отбеливающего раствора объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 250,0 мл и 50,00 мл этого раствора оттитровали иодометрически, затратив 21,16 мл 0,1241 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Рассчитать концентрацию активного хлора в первоначальном растворе (г/л). *Ответ:* 23,2745 г/л.

48. Навеску технического FeCl_3 массой 4,208 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили KI и кислоты и выделившийся иод оттитровали 22,10 мл 0,09230 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить массовую долю (%) FeCl_3 в образце. *Ответ:* 98,28 %.

49. Навеску руды, содержащей MnO_2 , массой 0,1000 г обработали концентрированной HCl. Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором KI. Выделившийся иод оттитрован 21,25 мл 0,05200 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить массовую долю (%) MnO_2 в руде. *Ответ:* 48,03 %.

50. Из 25,00 мл раствора свинец осадили в виде PbCrO_4 , осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI. На титрование выделившегося I_2 израсходовали 21,50 мл 0,1010 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Рассчитать концентрацию свинца в растворе (моль/л). *Ответ:* 0,0290 моль/л.

51. При определении Na_2SO_4 в растворе методом иодометрии ионы SO_4^{2-} путем ряда превращений заменили эквивалентным количеством ионов CrO_4^{2-} . Раствор подкислили, прибавили KI и выделившийся I_2 оттитровали 20,40 мл 0,01980 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Какая масса Na_2SO_4 содержалась в исследуемом растворе? *Ответ:* 0,0191 г.

52. На титрование I_2 , выделенного из 20,00 мл раствора HCl избытком смеси KIO_3 и KI, израсходовали 18,25 мл 0,02 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$) ($K = 0,9825$). Написать уравнение реакции между HCl и иодат-иодидным раствором и вычислить, какая масса HCl содержалась в 200,0 мл анализируемого раствора. *Ответ:* 0,1308 г.

53. Раствор, содержащий смесь FeCl_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, довели до объема 100,0 мл и оттитровали иодометрически в двух отдельных пробах (аликвоты по 20,00 мл). На титрование первой пробы затратили V_1 мл 0,02000 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$), что соответствует сумме Fe и Cr. Ко второй пробе прибавили пиррофосфат натрия

для связывания Fe^{3+} в комплекс, и на ее титрование израсходовали V_2 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ той же концентрации. Рассчитать массу железа и хрома в растворе (см. табл.):

Вариант	V_1 , мл	V_2 , мл	Вариант	V_1 , мл	V_2 , мл
1	19,45	12,20	4	18,67	9,23
2	20,50	11,40	5	22,05	15,80
3	21,72	10,35	6	20,12	6,60

Ответ: 1) 0,0405 г Fe и 0,0212 г. Cr; 2) 0,0508 г Fe и 0,0198 г Cr; 3) 0,0635 г Fe и 0,0179 г Cr; 4) 0,0527 г Fe и 0,0160 г Cr; 5) 0,0349 г Fe и 0,0274 г Cr; 6) 0,0755 г Fe и 0,0114 г Cr.

54. Металл из раствора соли (см. в таблице по вариантам) осадили в виде оксихинолината, осадок отфильтровали, промыли и растворили в HCl; выделившийся 8-оксихинолин после прибавления KBr оттитровали раствором KBrO_3 с индикатором метиловым красным (фактическим титрантом является Br_2 как продукт взаимодействия KBrO_3 и KBr). Вычислить концентрацию раствора соли металла (моль/л и мг/мл), если на титрование 25,00 мл анализируемого раствора затратили V мл 0,1085 н. раствора KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/6$).

Вариант	Формула соли	n (Br_2) на атом металла в соли по реакции, моль	V (титранта), мл	Вариант	Формула соли	n (Br_2) на атом металла в соли по реакции, моль	V (титранта), мл
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6	23,00	7	Mg_2SiO_4	4	19,95
2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	6	20,75	8	MnCl_2	4	19,06
3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	6	18,41	9	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4	21,91
4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4	21,20	10	SbCl_3	6	23,14
5	CuSO_4	4	21,84	11	ZnCl_2	4	20,82
6	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4	20,90	12	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	4	22,65

Ответ: 1) 0,004156 моль/л и 1,423 мг/мл; 2) 0,007505 моль/л и 1,598 мг/мл; 3) 0,006658 моль/л и 2,630 мг/мл; 4) 0,005750 моль/л и 2,293 мг/мл; 5) 0,01185 моль/л и 1,891 мг/мл; 6) 0,005669 моль/л и 1,254 мг/мл; 7) 0,005411 моль/л и 0,761 мг/мл; 8) 0,01034 моль/л и 1,301 мг/мл; 9) 0,01189 моль/л и 3,867 мг/мл; 10) 0,008369 моль/л и 1,909 мг/мл; 11) 0,01130 моль/л и 1,539 мг/мл; 12) 0,004096 моль/л и 1,581 мг/мл.

55. Навеску одного из органических соединений (см. в табл.) массой 1,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора доба-

взвешивают 50,00 мл 0,09815 н. раствора бромат-бромиды калия ($f_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = 1/6$), избыток которого оттитровывали иодометрически, затратив V мл 0,1049 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить массовую долю (%) основного вещества в анализируемом образце.

Вариант	Вещество	Формула	M , г/моль	n (Br_2) на моль вещества по реакции, моль	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1	<i>n</i> -Толуидин	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	107,16	3	10,15
2	Резорцин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	3	9,41
3	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,12	3	8,95
4	<i>o</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	3	11,36
5	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	3	8,15
6	Ацетанилид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$	135,16	3	15,62
7	<i>o</i> -Нитрофенол	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	139,12	2	28,06
8	Тимол	$\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	150,21	2	27,15
9	Сульфаниламид (сульфадимезин)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	278,34	2	36,05
10	8-Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	145,17	2	27,62
11	β -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	144,17	1	36,41
12	2,4-Динитрофенол	$\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2$	184,11	1	39,17

Ответ: 1) 85,79%; 2) 89,94%; 3) 77,82%; 4) 83,71%; 5) 78,63%; 6) 92,05%; 7) 85,39%; 8) 96,67%; 9) 97,93%; 10) 91,19%; 11) 98,04%; 12) 94,39%.

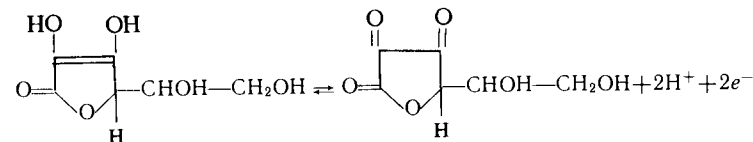
56. Навеску органического соединения массой 0,1000 г (см. табл.) растворили и добавили 50,00 мл 0,500 М NH_4VO_3 , при этом V (V) переходит в V (IV). Остаток NH_4VO_3 оттитровывали V мл 0,0250 М раствора FeSO_4 в присутствии фенилантрахиновой кислоты в качестве индикатора. Вычислить массовую долю (%) вещества в образце.

Вариант	Вещество	M , г/моль	n (NH_4VO_3) на моль вещества по реакции, моль	$V(\text{FeSO}_4)$, мл
1	Диметилглиоксим ($\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})_2$)	116,12	4	3,45
2	β -Фурфуральдоксим $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	111,10	6	2,25
3	Купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$	155,16	2	48,45

Ответ: 1) 70,07%; 2) 45,25%; 3) 99,98%.

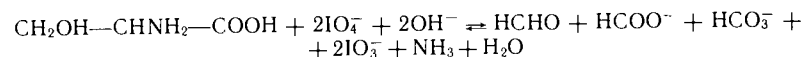
57. Для определения аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в фруктовой сиропе взяли пробу объемом 100,0 мл и оттитровывали

15,25 мл 0,0100 н. раствора хлорамина T ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в присутствии крахмала и иодид-ионов. Вычислить концентрацию аскорбиновой кислоты (мг/мл), если при титровании она окисляется по схеме:



Ответ: 0,1343 мг/мл.

58. К 20,00 мл раствора аминокислоты (серин, $M = 105,09$ г/моль) прибавили 25,00 мл 0,0200 н. раствора NaIO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). В щелочной среде идет реакция



Раствор подкислили CH_3COOH и добавили NaHCO_3 и KI . Иод, выделившийся в результате окисления иодида избытком периодата, оттитровывали в присутствии крахмала 9,25 мл 0,0212 н. NaAsO_2 ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Вычислить концентрацию серина (г/л) в исходном растворе. Ответ: 0,3992 г/л.

59. Для определения содержания этилового спирта в крови пробу массой 1,00 г подкислили азотной кислотой и добавили 25,00 мл 0,0200 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$) (при этом этанол окислился до уксусной кислоты). Избыток дихромата оттитровывали иодометрически, затратив 22,25 мл 0,0200 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$). Вычислить концентрацию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в крови (мг/л). Ответ: 0,6335 мг/л.

60. Навеску иодоформа CHI_3 сплавляли с твердым KOH , плав растворили. К полученному раствору KI добавили кислоту и действием хлорной воды окислили ионы I^- до IO_3^- . Избыток хлора удалили кипячением, затем в раствор ввели KI и выделившийся I_2 оттитровывали 23,22 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,02560$. Какая масса иодоформа была взята для анализа? Ответ: 0,1025 г.

61. Для определения воды в удобрении взяли навеску массой 1,500 г и оттитровывали 9,82 мл иодпиридинового раствора (SO_2 , I_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — реактив Фишера), титр которого установили по стандартному раствору воды в метаноле с $T(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100$. На титрование 2,00 мл стандартного раствора воды израсходовали 5,85 мл реактива Фишера. Вычислить массовую долю (%) воды в удобрении. Ответ: 2,24%.

62. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора ванадия (III) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в сернокислой среде при pH 0: а) с ферроином (интервал перехода индикатора равен $E^0 \pm \pm 0,05$ В); б) с *o*-дианизидином (интервал перехода равен $E^0 \pm$

$\pm 0,06$ В); в) с дифениламино (интервал перехода равен $E^0 \pm 0,03$ В).

Ответ: 1) $\ll 0,01\%$; 2) $\ll 0,01\%$; 3) $0,01\%$.

63. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора молибдена (V) раствором $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ в сильноокислой среде; а) с дифениламино (интервал перехода равен $E^0 \pm 0,03$ В); б) с дифениламинсульфонатом натрия (интервал перехода равен $E^0 \pm 0,03$ В); в) с *N*-фенилантраниловой кислотой (интервал перехода равен $E^0 \pm 0,03$ В). Ответ: а) $< 0,01\%$; б) $\ll 0,01\%$; в) $\ll 0,01\%$.

64. Вычислить индикаторную ошибку титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 в среде $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: а) с ферроином (интервал перехода индикатора равен $E^0 \pm 0,06$ В); б) с дифениламином (интервал перехода равен $E^0 = \pm 0,03$ В). Ответ: а) $\ll 0,01\%$; б) $32,4\%$.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев В. Н. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972.
Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. — Л.: Химия, 1984.
Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. — М.: Высшая школа, 1982.
Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1984.
Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1979.
Мусакин А. П., Храпковский А. И., Шайкин С. П., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. 3-е изд., доп. — Л.: Химия, 1972.
Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. — М.: Химия, 1978. Т. 1, 2.
Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1978.
Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984.
Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз 36
 — воды 36
 — — константа 37
 — метанола 37
 Адсорбент 95
 Адсорбция 95, 148
 — изотерма 95
 — неравновесная 97
 — обменная 149
 — правило Панета — Фаянса — Гана 96
 Азот, определение по Кьельдалю 215
 Активность 24
 — в стандартном растворе 40
 — коэффициент 24, 25
 — относительная 39
 Актиноиды 16
 Ализариновый желтый 200
 Аликвота 154, 184
 Алюминий, определение
 — — броматометрическое 288
 — — гравиметрическое 165
 Аммиак
 — «вспомогательный» лиганд 238
 — кривая титрования 200
 — определение 214
 Аммонийный буфер 158
 Аммония
 — ванадат 290
 — соли, определение 214
 — тиоцианат 259
 Амфолит 31
 Амфотерность 35
 Анализ
 — бесстружковый 11
 — броматометрический 287
 — ванадометрический 289
 — вещественный (фазовый) 5
 — воспроизводимость 125
 — гравиметрический 143
 — — метод осаждения 143
 — — отгонки 143
 — иодометрический 276
 — комплексонометрический 235
 — микрокристаллоскопический 9
 — молекулярный 5
 — органических соединений 235, 244, 276, 289
 — перманганатометрический 272
 — правильность 125
 — пробирный 8
 — схема 17
 — титриметрический 291
 — — основные методы 307
 — точность 125
 — физико-химический 10
 Антрахиловая кислота 289
 Аргентометрия 256
 Аргиродит 7
 Арсенит, определение
 — — броматометрическое 288
 — — иодометрическое 280
 Атмосфера ионная 24
 Ацетилсалициловая кислота, определение гравиметрическое 166
 Ацетон 35
 — определение 281
 Ацетонитрил 35
 Бария
 — дихромат, определение 282
 — сульфат 145
 Бензойная кислота 190
 Бензол 35
 Бренстеда — Лоури теория 30
 Броматометрия 287
 Бромирование 289
 Бромтимоловый синий 195, 199, 218
 Бромфеноловый синий 219
 Бура 190

- Буферная емкость 55
 Буферный раствор 52
 — — аммонийный 158
 — — ацетатный 53
 Ванадатометрия 471
 Варианта 126
 Вероятность
 — доверительная 130, 131
 Вещества установочные (стандартные) 310
 Винклера метод 284
 Висмут, определение
 — — броматометрическое 288
 Влияние температуры на реакцию
 — кислотно-основного взаимодействия 61
 — комплексообразования 74
 — окисления — восстановления 117
 — осаждения 93
 Вода
 — ионное произведение 37
 — — зависимость от температуры 38
 — окислительно-восстановительные свойства 111
 — определение 164
 — — жесткости 214, 243
 — — иодометрическое 281
 Водородная ошибка 195
 Водородный показатель, pH 39
 — электрод стандартный 106
 Возникающих реактивов метод 147
 Воспроизводимость анализа 125
 Восстановители, сила 108
 — определение иодометрическое 280
 — — перманганатометрическое 274
 Выбор индикатора 194, 199, 207
 Выборка случайная 126
 Вычисления
 — в гравиметрическом анализе 152, 155
 — в титриметрическом 181, 183, 185

- Гальванический элемент 105
 Гаммета функция кислотности 60
 Гаусса закон распределения 127
 Гафний 14
 Гей-Люссака метод 258
 Германий 7

- Гиббса стандартная энергия 28, 62, 73, 84, 117
 Гидрокарбонат, определение 213
 Гидроксид натрия 190
 — кривая титрования 194
 Гидроксидная ошибка 196
 Гидроксидов разделение 156
 Гравиметрическая форма 151
 Гравиметрический анализ 143
 — фактор 152
 Границы доверительные 130
 Группы
 — ауксохромные 58
 — хромофорные 58
 Декантация 150
 Дентатность лиганда 68
 Джона редуктор 275
 Диаграмма равновесий 49, 73
 Диантипирилметан 162
 Диметилглиоксим 162
 Диметилсульфоксид 35
 Диметилсульфат 147
 Диметилформамид 35
 Диоксид
 — марганца 290
 — свинца 290
 — углерода 190
 Дисперсия 127
 — выборочная 127
 Диссоциация
 — константа 41
 — слабого основания, 26, 44
 — степень 42
 Дифениламин 116
 Дифенилбензидин 116
 Дифенилкарбазид 234
 Дифенилкарбазон 234, 261
 Дихлорфлуоресцеин 260
 Дихромат калия 281, 286
 Диэлектрическая проницаемость 32, 35
 Единица структурная 181
 Желатина 99
 Железо
 — комплексы тиоцианатные 259
 — определение гравиметрическое 155
 — — иодометрическое 283

- — комплексонометрическое 242
- — перманганатометрическое 274
- — хроматометрическое 286
- отделение от магния 157
- Жесткость воды**
 - карбонатная 214
 - определение кислотно-основным методом 214
 - — комплексонометрически 243
 - постоянная 214
- Жидкость промывная** 150
- Загрязнение окружающей среды** 7
- Закон**
 - действующих масс 24
 - периодический Д. И. Менделеева 14
 - предельный Дебая 25
 - распределения погрешности Гаусса 127
 - электронейтральности 23, 104
- Защитное действие коллоидов** 99
- Значимости уровень** 129
- Изоморфизм** 97
- Иминодиуксусная кислота** 68
- Ингибитор** 29
- Индикаторная ошибка** 195, 196, 199
- Индикаторы**
 - адсорбционные 260
 - аргентометрии 258
 - броматометрии 287
 - выбор 194
 - интервал перехода 58
 - иодометрии 278
 - кислотно-основные 56
 - — область рН перехода 58
 - — теория ионных окрасок 57
 - — хромофорная 58
 - — константа диссоциации 57
 - комплексонометрии 239
 - меркуриметрии 234
 - меркурометрии 261
 - необратимые 116, 288
 - показатель титрования 195
 - редокс 189, 272
 - универсальные 59
 - хроматометрии 286
- Интервал**
 - доверительный 130
- перехода индикатора 58, 115
- — зависимость от температуры 59
- Иод, растворимость в воде** 277
- устойчивость растворов 277
- Иодометрия** 276
- Ион центральный** 67
- Ионная сила** 24
- Ионное произведение воды** 37
- Кадмий, определение**
 - — броматометрическое 289
 - — комплексонометрическое 242
- Калия**
 - бромат 287
 - гексацианоферрат 261
 - гидрофталат 190
 - дихромат 286
 - определение гравиметрическое 166
 - перманганат 272
- Кальмагит** 240
- Кальция, определение**
 - — комплексонометрическое 243
 - — оксалат 149
 - — перманганатометрическое 276
- Карбамид, гидролиз** 147
- Карбонат**
 - кривая титрования 206
 - определение в растворе 212
 - — гравиметрическое 144
- Катализатор** 29, 114
- Квартование** 18
- Кинетика** 22
- Кислород растворенный, определение** 284
- Кислотная ошибка** 199
- Кислоты** 30, 31
 - кривые титрования 187, 191
 - определение иодометрическое 285
 - равновесие в растворах
 - — — многоосновных 46
 - — — одноосновных 41
 - сильные 40
 - слабые 40
 - сопряженные 31
 - стандартизация растворов 190
- Кислотность**
 - константа 37
 - шкала 37
- функция Гаммета 60

- Коагуляция** 99
- Кобальт, определение**
 - — броматометрическое 289
 - — комплексонометрическое 242
- Количество вещества** 23
- — эквивалента 181
- Коллектор** 163
- Коллоидные растворы** 98
 - гидрофильные 99
 - гидрофобные 99
- Комплекс активированный** 113
- Комплексные соединения** 67
 - — инертные 77
 - — лабильные 77
 - — равновесие в растворах 69
- Комплексонометрия** 235
 - погрешность титрования 241
 - практическое применение 241
- Комплексон III** 69
- Комплексоны** 68
- Константа**
 - автопротолиза 37
 - диссоциации индикатора 57
 - — кислоты 38, 41
 - — ступенчатая 46
 - кислотности 37
 - нестойкости 70
 - основности 38
 - равновесия 24
 - — зависимость от температуры 37
 - — и изменение стандартной энергии Гиббса 28, 62, 73, 84, 117
 - — концентрационная (стехиометрическая) 24
 - — термодинамическая 25
 - — условная 27
 - скорости 28
 - устойчивости 70
 - общая 70
 - ступенчатая 70
 - условная 75, 237
- Концентрация**
 - молярная 23, 182
 - нормальная 298, 183
 - общая 13
 - предельно допустимая (ПДК) 7
 - равновесная 22, 41
- Концентрирование** 98
- Координационное число** 68

- Коэффициент**
 - активности 24, 25
 - побочной реакции 76
 - поправочный 184
 - Стюдента 131
- Крахмал, индикатор** 279
- Кремниевая кислота, определение** 165
- Кривые титрования** 187
 - — в методе кислотно-основного взаимодействия 191, 194, 203, 206, 210
 - — — — комплексообразования 233, 236
 - — — — окисления — восстановления 269
 - — — — осаждения 257
 - — — — учет разбавления 193
- Ксилоловый оранжевый** 241
- Купферон** 162
- Кьельдаля метод** 214
- Лакмус** 56
- Лантанониды** 16
- Лиата ионы** 37
- Лиганд** 68
- Линия**
 - нейтральности 192
 - эквивалентности 192
- Лиония ионы** 37
- Льюиса теория кислот и оснований** 32
- Магния, определение**
 - броматометрическое 288
 - — гравиметрическое 163
 - — комплексонометрическое 243
- Макрометод** 13
- Марганца диоксид, определение** 276
- Масса молярная** 152
 - — эквивалента 189
- Медь, определение**
 - — иодометрическое 282
 - — комплексонометрическое 242
- Менделевий** 16
- Меркуриметрия** 232
- Меркурометрия** 261
- Металлоиндикаторы** 239
- Метиловый красный** 288, 290
 - оранжевый 196, 199, 205, 288, 290
- Метод**

- возникающих реактивов 147
- электронно-ионный подбор коэффициентов 104
- механизм
- — образования осадков 146
- — окислительно-восстановительных реакций 114
- Микрокомпонент 163
- Микрометод 13
- Мицелла 99
- ядро 98
- Моль 23
- Молярная
 - концентрация 23, 182
 - масса эквивалента 182
 - — в реакциях окисления — восстановления 268
- Мора метод 259
- соль 286, 290
- Мостик солевой 105
- Мурексид 239

- Надежность статистическая 128
- Наставление 148
- Натрия
 - арсенит 290
 - ацетат 53
 - гидроксид 120
 - — кривая титрования 194
 - карбонат 190
 - — кривая титрования 206
 - нитропруссид 234
 - оксалат 273
 - определение гравиметрическое 166
 - тетраборат декагидрат (бура) 180, 190
 - тетрафенилборат 162
 - тиосульфат 277
 - хлорид 232, 257, 261
 - этилендиаминтетраацетат двухзамещенный 236
- Неводное титрование
 - — кислот 217
 - — оснований 218
 - — солей 219
- Нейтральности
 - линия 192
 - точка 192
- Неокупферон 162
- Нернста уравнение 106
- Никель
 - — определение 162, 239, 242
 - — нитрат, кривая титрования 236
- Нитрат, определение 286
- α -Нитрозо- β -нафтол 162
- Образцы стандартные 124
- Ожидание математическое 126
- Окислителей, сила 108
- — — определение иодометрическое 281
- — — перманганатометрическое 275
- Окклюзия 97, 148
- Округление числа 132
- Оксалат, титрование перманганатом 273
- Оксиды полуторные 165
- Оксихинолин-8 162, 163
- Олово хлорид, восстановитель 274
- — — определение иодометрическое 280
- Органических соединений
 - — — определение гравиметрическое 166
 - — — перманганатометрическое 276
 - — — иодометрическое 280
- Осадители органические 161
- Осадок
 - аморфный 148
 - кристаллический 147
 - наставление 148
 - пептизация 151
 - переосаждение 149
 - прокаливание 151
 - промывание 150
 - растворимость 92
 - старение 149
 - теория образования 146
 - требования в гравиметрическом анализе 144
 - условия выпадения 84
 - чистота 146
- Осаждение
 - из гомогенного раствора 147
 - полнота 145
 - с коллектором 163
 - форма 144
- Основание (я) 30
- константа диссоциации 44
- кривая титрования 200, 206
- многопротонные 50

- слабое, протонирование 26
- сопряженное 31
- Основность, константа 38
- Отбор пробы 17
- Отклонение
 - единичное, случайное 126
 - стандартное выборочное 127
 - стандартное среднего результата 127
- Ошибка титрования 195
- водородная 195
- гидроксидная 196
- индикаторная 195, 241
- кислотная 199
- предубеждения 124
- щелочная 208

- Пептизация 99, 151
- Переосаждение 149
- Пересыщение относительное 146
- Перманганатометрия 272
- Пероксиды, определение 285
- Пирокатехиновый фиолетовый 241
- Пиролюзит, определение 276
- Плавни 20
- Погрешность
 - абсолютная 122
 - вероятная относительная 130
 - гравиметрического анализа 155
 - личные 123
 - обратного титрования 187
 - оперативная 123
 - относительная 122
 - предубеждения 124
 - произведения 133
 - прямого титриметрического анализа 184
 - систематическая 122, 123
 - случайная 123, 125
 - средняя квадратическая суммы 133
 - теория 126
- Показатель титрования 195
- Полнота осаждения 145
- Полукрометод 13
- Полуреакция окисления — восстановления 104
- Полуэлемент 105
- Последовательных приближений метод 42
- Постоянная Авогадро 32

- универсальная газовая 27, 32, 106
- Фарадея 106
- Потенциал
 - влияние кислотности 109
 - — комплексообразования 109
 - — образования осадков 110
 - окислительно-восстановительный 105
 - стандартный 106
 - — пар галоген/галогенид 108
 - формальный 107
 - электрода 106
- Правило
 - Каблукова — Нернста — Томсена 32
 - Панета — Фаянса — Гана 96
 - произведения растворимости 84
 - Хлопина 97
 - Шульца — Гарди 99
- Правильность анализа 125
- Предел статистический 127
- Проба
 - представительная 17
 - разложение 18
 - сплавление 19
 - средняя 18
- Произведение растворимости 82, 85
- — — концентрационное 82
- — — термодинамическое 82
- — — условное 86
- Промехи, обнаружение 134
- Промывание осадков 150
- Проницаемость диэлектрическая 32, 35
- Протолическая теория 30

- Равновесия
 - в водных растворах кислот и оснований 40
 - комплексных соединений 69
 - диаграммы 73
 - конкурирующие 75
 - при осаждении двух соединений 94
- Равного помутнения метод 258
- Разделение
 - гидроксидов 157
 - методом осаждения 143, 156
 - — отгонки 143
 - методы 20
 - с использованием комплексообразования 160

- с помощью органических реагентов 161
- сульфидов 158
- Распределение**
 - нормальное Гаусса 127
 - параметры 129
- Растворение**
 - малорастворимых соединений 88
 - — — вследствие действия кислот 89
 - — — комплексообразования 90
 - — — окисления — восстановления 91
 - пробы 18
- Растворимость**
 - влияние ионной силы 83
 - — — размера частиц 149
 - — — растворителя 92
 - — — температуры 93
 - малорастворимых соединений 88
- Растворители**
 - амфотерные 35
 - апротонные 34
 - дипольные апротонные 35
 - дифференцирующие 35
 - донорно-акцепторные свойства 34, 36
 - кислотно-основные свойства 34
 - кислотные 34
 - координирующие 36
 - нивелирующие 35
 - основные 34
 - полярные 35
 - протонные 34
- Растворы**
 - бромат-бромидные 287
 - буферные 52
 - — — емкость 55
 - коллоидные 98
 - рабочие 190, 232, 236, 257, 261, 272, 277, 286, 287
 - стандартные (титрованные) 178
- Реагенты** возникающие, метод 147
- Реактивы**
 - групповые 9, 156
 - селективные органические 161
- Реакция**
 - автокаталитическая 114
 - автопротолиза 36
- кислотно-основного взаимодействия 30
- в неводных растворителях 217
- комплексообразования 67
- — — скорость 67
- окисления — восстановления 103
- — — константа равновесия 117
- требования гравиметрического анализа 144
- — — титриметрического анализа 179
- Рекристаллизация** 149
- Родамин GG** 260
- Ртуть (I) нитрат** 261
- Ртуть (II)**
 - нитрат 236
 - хлоридные комплексы 72
 - — — диаграммы равновесий 73
- Свинец, определение**
 - — — иодометрическое 282
 - — — комплексонометрическое 242
- Серебро**
 - галогениды, определение 259
 - нитрат, рабочий раствор 257
 - хромат 259
- Серная кислота**
 - — — определение в смеси с фосфорной 213
 - — — эквивалент 182
- Сероводородная кислота**
 - — — равновесия в растворе 46
- Сила ионная** 24
- Силикаты, анализ** 165
- Скачок титрования** 192, 238, 258, 271
 - влияние константы равновесия 199, 258
 - — — концентрации 193
 - — — температуры 193
- Скорость реакции** 28
 - — — зависимость от температуры 29
 - — — окисления — восстановления 114
- Смесь защитная** 275
- Совокупность генеральная** 126
- выборочная 126
- Солевой эффект** 26
- Соосаждение** 95
- Состав вещества химический** 5, 6
- Состояние стандартное** 106
- Спирты, определение** 216

- Сплавление** 19
- Среда окружающая** 7
 - — — контроль за загрязнением 7
- Среднее**
 - арифметическое 126
 - генеральное 127, 130
 - взвешенное 138
 - выборочное 127
- Стандарты первичные** 179
- Старение осадка** 149
- Степень**
 - диссоциации 42
 - оттитрованности 188
- Структура бетаниновая** 68
- Субмикрометод** 13
- Сульфат, определение**
 - — — гравиметрическое 148
 - — — комплексонометрическое 241
- Сульфиды, определение**
 - — — иодометрическое 280
 - — — разделение 158
- Сурьма, определение**
 - броматометрическое 288
 - иодометрическое 280
- Теория**
 - Дебая — Хюккеля 25
 - ионных окрасок индикатора 57
 - погрешностей 126, 130
 - протолическая кислот 30
 - растворов химическая 34
 - соударений активных 113
 - электронная кислот 32
- Термодинамика** 22, 62, 73, 84, 117
- Тиомочевина, определение** 281, 289
- Тиосульфат натрия, устойчивость раствора** 452
- Тиоцианат**
 - аммония 257, 259
 - калия 257, 259
 - меди 283
- Тиоцианатометрия** 260
- Титр** 178
 - по определённому веществу (условный) 185
- Титрант** 178
- Титрование**
 - заместителя 180
 - кислотно-основное 189
- комплексонометрическое 232
- кривые 187
- неводное 217
- обратное 180
- окислительно-восстановительное 268
- осадительное 256
- погрешность 184, 241
- прямое 180
- скачок 192, 238, 258, 271
- Точка**
 - нейтральности 192
 - эквивалентности 192
- Точность анализа** 125
- Трилон Б** 69, 235
- Триметилфосфат** 147
- Углерода тетрахлорид** 35
- Уксусная кислота**
 - — — как растворитель в титриметрии 218
 - — — кривая титрования 197
- Ультрамикрометод** 13
- Уравнение**
 - Аррениуса 29
 - Дебая — Хюккеля 25
 - Дэвиса 25, 26
 - изобары реакции 27
 - Лэнгмюра 95
 - материального баланса 23
 - Нернста 106
 - окислительно-восстановительной реакции 103
 - протолитической теории 32
 - связи 20
- Уровень значимости** 129
- Условие электронейтральности** 23
- Установочные вещества** 179, 190
- Фактор**
 - пересчета 152
 - эквивалентности 182
- Фаянса метод** 260
- Фенилантраниловая кислота** 290
- Фенол, определение** 289
- Фенолфталеин** 199, 205
- Ферроин** 116
- Фиксанал** 190
- Фильтруемость осадков** 146, 148
- Фишера метод** 281

Флуоресценция 260
 Фольгарда метод 259
 Форма
 — гравиметрическая 144, 151
 — осаждения 144
 — эквивалентная 181
 Формальдегид, определение 280
 Фосфат, определение 212, 216, 244
 Фосфорная кислота
 — — кривая титрования 203
 — — определение в смеси с серной 213
 Функция образования 71
 — связь с константой устойчивости 72

 Хелатометрия 235
 Хелаты 68
 Хлопина правило 97
 Хлорид
 — натрия 232, 257, 261
 — определение 235, 260
 — ртути (I) 261
 — ртути (II) 233
 — серебра 257
 Хлорная кислота как титрант 218
 Хлороводородная кислота
 — — кривая титрования 191
 Хлороформ 35
 Хроматометрия 286

 Цвиттер-ион 68
 Центры кристаллизации 146
 Цериметрия 289
 Циклов правило 68
 Циклогексан 35
 Цинк, определение
 — — броматометрическое 289
 — — комплексонометрическое 242

 Частица
 — реальная 23, 181
 — условная 23, 181

Число
 — координационное 68
 — параллельных проб 129, 133
 степеней свободы 129
 Чугаева реактив 162

 Щавелевая кислота
 — — равновесия в растворе 47
 — — титрование
 — — — броматом 289
 — — — перманганатом 273
 Щелочная ошибка 208

 Эквивалент 181
 — — молярная масса 182
 Эквивалентность
 — — линия 192
 — — принцип 181
 — — точка 183, 192
 — — фактор 181, 182
 Электродвижущая сила 105
 Электролит поддерживающий (фоновый) 27
 Электрона заряд 32
 Электронейтральности закон 23, 104
 Электронная теория Льюиса 32
 Элемент
 — гальванический 105
 — структурный 181
 Энтальпии изменение 27, 61, 74, 93, 117
 Эозин 260
 Эриохром черный Т 239
 Эталон 124
 Этилендиаминтетрауксусная кислота
 69, 235
n-этоксихризоидин 288
 Эффект
 — солевой 26
 — Тиндаля 98

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Основные этапы развития и значение аналитической химии	5
1.1. Предмет аналитической химии	5
1.2. Значение аналитической химии	6
1.3. Основные этапы развития аналитической химии	8
1.4. Методы аналитической химии	13
1.5. Периодический закон Д. И. Менделеева и аналитическая химия	14
1.6. Общая схема аналитического определения	17
А. Теоретические основы аналитической химии	22
Глава 2. Общая характеристика реакций в растворе	22
2.1. Основные понятия	22
2.2. Зависимость константы равновесия от температуры	27
2.3. Константа равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса	28
2.4. Скорость химических реакций в растворе	28
Глава 3. Реакции кислотно-основного взаимодействия	30
3.1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда — Лоури	30
3.2. Электронная теория Льюиса, теория Усановича и другие теории	32
3.3. Кислотно-основные и некоторые другие свойства растворителей	34
3.4. Автопротолиз	36
3.5. Равновесия в водных растворах кислот и оснований	40
3.5.1. Одноосновные кислоты и основания	41
3.5.2. Многоосновные кислоты и основания	46
3.6. Буферные растворы	52
3.7. Кислотно-основные индикаторы	56
3.8. Функция кислотности Гаммета	60
3.9. Влияние ионной силы и температуры на кислотно-основные равновесия	61
3.10. Константа равновесия реакций кислотно-основного взаимодействия и изменение стандартной энергии Гиббса	62
Глава 4. Реакции комплексообразования	67
4.1. Основные характеристики комплексных соединений	67
4.2. Равновесия в растворах координационных соединений	69
4.3. Константы устойчивости и изменение стандартной энергии Гиббса	73
4.4. Влияние температуры на равновесия в растворах координационных соединений	74
4.5. Условные константы устойчивости	75
4.6. Скорость реакций комплексообразования в растворе	77
Глава 5. Осаждение и растворение малорастворимых соединений	82
5.1. Произведение растворимости	82
5.1.1. Произведение растворимости и изменение стандартной энергии Гиббса при осаждении	84
5.1.2. Условие выпадения осадка	84

5.1.3. Производство растворимости при неполной диссоциации малорастворимого соединения	85
5.2. Условное производство растворимости	86
5.3. Растворение малорастворимых соединений	88
5.3.1. Растворение под действием сильных кислот	89
5.3.2. Растворение осадков вследствие комплексообразования	90
5.3.3. Растворение в результате окислительно-восстановительных реакций	91
5.3.4. Влияние растворителя на растворимость	92
5.4. Влияние температуры на растворимость	93
5.5. Равновесия при осаждении двух малорастворимых соединений	94
5.6. Соосаждение	95
5.6.1. Адсорбция	95
5.6.2. Окклюзия	97
5.6.3. Изоморфизм	97
5.7. Коллоидные растворы	98
Глава 6. Реакции окисления—восстановления	103
6.1. Уравнения окислительно-восстановительных реакций	103
6.2. Окислительно-восстановительные потенциалы	105
6.3. Влияние кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и образования малорастворимых соединений на редокс-потенциал	109
6.4. Окислительно-восстановительные свойства воды	111
6.5. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций	112
6.6. Скорость и механизм реакций окисления—восстановления	113
6.7. Редокс-индикаторы	115
6.8. Влияние ионной силы и температуры на протекание реакций окисления—восстановления	116
6.9. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. ЭДС и изменение стандартной энергии Гиббса	117
Б. Основные методы анализа	122
Глава 7. Метрологические характеристики методов анализа	122
7.1. Классификация погрешностей	122
7.1.1. Систематические погрешности	123
7.1.2. Случайные погрешности	125
7.1.3. Правильность, воспроизводимость и точность анализа, среднее значение и стандартное отклонение	125
7.2. Нормальное распределение	127
7.3. <i>t</i> -Распределение	129
7.4. Погрешность суммы и произведения	133
7.5. Обнаружение промахов	134
7.6. Сравнение двух средних	136
Глава 8. Гравиметрический анализ	143
8.1. Сущность гравиметрического анализа	143
8.2. Форма осаждения	144
8.2.1. Полиота осаждения	145
8.2.2. Чистота осадка	146
8.2.3. Промывание осадков	150
8.3. Гравиметрическая форма	151
8.4. Расчеты в гравиметрическом анализе	152
8.5. Количественные разделения методом осаждения	156
8.5.1. Разделение гидроксидов и солей слабых кислот	156
8.5.2. Разделение с использованием комплексообразования	160
8.5.3. Разделение с помощью органических реагентов	161
8.5.4. Осаждение с коллектором	163
8.6. Практическое применение	164
8.7. Общая оценка метода	167

Глава 9. Титриметрический анализ	178
9.1. Сущность титриметрического анализа	178
9.1.1. Стандартизация растворов титрантов	179
9.1.2. Основные приемы титрования	180
9.2. Расчеты в титриметрическом анализе	181
9.2.1. Расчет результата прямого титрования при разном способе выражения концентрации раствора	183
9.2.2. Расчет результата в методах обратного титрования	185
9.3. Кривые титрования	187
9.4. Основные методы титриметрического анализа	188
Глава 10. Кислотно-основное титрование	189
10.1. Рабочие растворы	189
10.2. Кривые титрования и выбор индикатора	191
10.2.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием	191
10.2.2. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием	197
10.2.3. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой	200
10.2.4. Кривые титрования многоосновных (полипротонных) кислот и оснований	202
10.2.5. Кривые титрования смеси кислот и смеси оснований	209
10.3. Физико-химические методы обнаружения точки эквивалентности	211
10.4. Практическое применение методов кислотно-основного титрования	211
10.4.1. Анализ карбонатных и фосфатных смесей	212
10.4.2. Определение жесткости воды	213
10.4.3. Определение солей аммония и азота в органических соединениях по Кьельдалю	214
10.4.4. Определение фосфора	216
10.4.5. Определение спиртов	216
10.4.6. Неводное титрование	217
10.5. Общая оценка метода	219
Глава 11. Комплексометрическое титрование	232
11.1. Меркуриметрия	232
11.2. Комплексонометрия (хелатометрия)	235
11.2.1. Рабочие растворы	236
11.2.2. Кривые титрования	236
11.2.3. Индикаторы	239
11.2.4. Практическое применение	241
11.2.5. Общая оценка метода	245
Глава 12. Титрование по методу осаждения	256
12.1. Аргентометрия	256
12.1.1. Кривые титрования	257
12.1.2. Индикаторы	258
12.1.3. Практическое применение	260
12.2. Меркуриметрия	261
12.3. Другие методы осаждения	261
Глава 13. Окислительно-восстановительное титрование	268
13.1. Молярная масса эквивалента в реакциях окисления—восстановления	268
13.2. Кривые титрования	269
13.3. Индикаторы	272
13.4. Перманганатометрия	272
13.4.1. Рабочие растворы	272
13.4.2. Индикаторы	273
13.4.3. Практическое применение	274
13.5. Иодометрия	276

13.5.1. Рабочие растворы	277
13.5.2. Индикаторы	278
13.5.3. Основные условия проведения реакции иода с тиосульфатом	279
13.5.4. Практическое применение	280
13.6. Хроматометрия	286
13.7. Броматометрия	287
13.8. Цериметрия	289
13.9. Ванадатометрия	290
Литература	307
Предметный указатель	308

Учебное издание

ВАСИЛЬЕВ Владимир Павлович

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух частях

Часть первая

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор В. Н. Бораненкова
Мл. редактор Е. Н. Хорошева
Художник В. В. Гарбузов
Художественный редактор Е. Д. Косырева
Технический редактор З. А. Муслимова
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 7396

Изд. № ХИМ-755. Сдано в набор 14.06.88. Подп. в печать 24.03.89. Формат 60×90^{1/16}. Бум. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 20,0 усл. печ. л. 20,0 усл. кр.-отт. 20,05 уч.-изд. л. Тираж 40 000 экз. Зак. № 1434. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Госкомиздата СССР. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.