



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



ФОНД  
ВОЛЬНОЕ ДЕЛО

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ШЕХОВЦОВА  
ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ОЦИФРОВКУ КОНСПЕКТА

СТУДЕНТА ХИМФАКА МГУ  
**КОМАРОВА АРСЕНИЯ ИГОРЕВИЧА**



## Содержание

<b>Лекция 1. Аналитическая химия, ее задачи и методы. Виды анализа</b>	<b>4</b>
Аналитическая химия как наука . . . . .	4
Химический анализ . . . . .	4
Методы анализа . . . . .	6
Характеристики методов анализа . . . . .	8
<b>Лекция 2. Химическое равновесие. Титриметрические методы анализа</b>	<b>9</b>
Закон действующих масс . . . . .	9
Титриметрические методы анализа . . . . .	11
<b>Лекция 3. Кислотно-основное равновесие</b>	<b>16</b>
Теории кислот и оснований . . . . .	16
Роль растворителя в кислотно-основном равновесии . . . . .	17
рН раствора . . . . .	19
Буферные растворы . . . . .	20
<b>Лекция 4. Кислотно-основное титрование</b>	<b>22</b>
Общая характеристика кислотно-основного титрования . . . . .	22
Титрование слабых кислот . . . . .	24
Титрование многоосновных кислот . . . . .	24
Титрование смесей кислот . . . . .	25
Индикаторы . . . . .	25
<b>Лекция 5. Комплексные соединения в аналитической химии</b>	<b>28</b>
Определение комплексных соединений . . . . .	28
Классификации комплексных соединений . . . . .	28
Равновесия реакций комплексообразования . . . . .	29
Факторы, определяющие устойчивость комплексов . . . . .	30
Области применения комплексных соединений . . . . .	32
<b>Лекция 6. Органические реагенты. Комплексометрическое титрование</b>	<b>34</b>
Органические реагенты . . . . .	34
Стерический фактор . . . . .	35
Комплексометрическое титрование . . . . .	36
<b>Лекция 7. Окислительно-восстановительные реакции</b>	<b>40</b>
Окислительно-восстановительный потенциал . . . . .	40
Уравнение Нернста . . . . .	42
<b>Лекция 8. Окислительно-восстановительное титрование</b>	<b>46</b>
Построение кривой титрования . . . . .	46
Факторы, влияющие на величину скачка . . . . .	47
Способы фиксирования точки эквивалентности . . . . .	49
Применение окислительно-восстановительных реакций . . . . .	51

<b>Лекция 9. Равновесие в системе осадок-раствор. Образование осадков</b>	<b>56</b>
Равновесие осадок-раствор . . . . .	56
Гравиметрия . . . . .	57
Образование осадков . . . . .	60
<b>Лекция 10. Образование осадков (продолжение)</b>	<b>63</b>
Коагуляция и пептизация . . . . .	63
Загрязнение осадков . . . . .	63
Адсорбция . . . . .	64
Абсорбция . . . . .	66
<b>Лекция 11. Разделение и концентрирование</b>	<b>67</b>
Основные определения . . . . .	67
Разделение методами осаждения и соосаждения . . . . .	69
Экстракция . . . . .	71
<b>Лекция 12. Пробоотбор и пробоподготовка</b>	<b>76</b>
Отбор пробы . . . . .	76
Пробоподготовка . . . . .	78

# Лекция 1. Аналитическая химия

## Задачи и методы. Виды анализа

### Аналитическая химия как наука

Аналитическая химия (в виде химического анализа) зародилась в глубокой древности. Еще в Египте, Вавилоне, Древней Греции алхимики проводили испытания руд на содержание различных элементов, искали золото и проверяли его чистоту, определяли другие драгоценные металлы. Как наука аналитическая химия оформилась только в XVIII веке (Р.Бойль, Т.Бергман) и до середины XIX века была основной частью химии.

Что же сейчас представляет собой аналитическая химия? Дадим два дополняющих друг друга определения.

**Определение 1. Аналитическая химия** – наука об определении химического состава вещества и отчасти их химической структуры.

**Определение 2. Аналитическая химия** – это наука, которая развивает общую теорию, методы и средства определения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов.

**Главное содержание аналитической химии** – это создание и совершенствование **методов и средств** (приборы, реактивы, стандартные образцы, компьютерные программы) **химического анализа**.

Аналитическая химия позволяет ответить на очень **важные вопросы**, которые интересуют не только химика, но и, как правило, любого человека:

- 1) Из чего состоит вещество?
- 2) **Какие** компоненты и **в каких количествах** входят в исследуемое вещество, соединение, материал. **Что? и Сколько?** - два основополагающих вопроса аналитической химии.
- 3) **В какой форме** находится нужный компонент в определенном веществе.

Аналитическая химия основывается на принципах и закономерностях всех областей химии: физической химии, органической химии, химии высокомолекулярных соединений, биохимии. Чрезвычайно важны физика и техника, поскольку технические приемы, приборы, способы регистрации аналитического сигнала – это все относится к технике. Но при этом аналитическая химия непосредственно связана и с биологией, и с геохимией, и с медициной, и со многими другими важнейшими областями современной науки. Специалисты-аналитики очень востребованы на рынке труда, поскольку аналитическая химия тесно связана с прикладными физико-химическими науками.

### Химический анализ

**Определение 3. Химический анализ** представляет собой совокупность действий, направленных на получение информации о **химическом составе** анализируемых **объектов** для важнейших областей деятельности:

- контроля производства и качества продукции в самых различных областях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, нефтеперерабатывающей, металлургической
- контроля загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов
- медицинской диагностики и биотехнологии
- борьбы с терроризмом и преступностью

Например, кровь – медицинский объект, сплав – объект металлургической промышленности, неизвестный порошок, найденный на месте преступления – объект криминалистики. Таким образом, у каждой области деятельности существуют объекты, о составе которых нужно получить информацию.

**Химический анализ** объединяет **аналитическую химию** (теоретические основы) и **аналитическую службу** (конкретный анализ определенных объектов с использованием арсенала методов, рекомендованных аналитической химией).

#### **Классификация различных видов химического анализа:**

- Качественный. Отвечает на вопрос Что?
- Количественный. Отвечает на вопрос Сколько?

#### **Классификация по природе определяемых частиц:**

- Изотопный. Определение и обнаружение изотопов одного и того же элемента
- Элементный (атомно-ионный). Определение и обнаружение отдельных атомов или ионов
- Вещественный. Определение и обнаружение простых или сложных веществ в составе смеси
- Функциональный (структурно-групповой). Основан на определении в молекулах реакционноспособных групп атомов (отдельных атомов) – функциональных групп
- Молекулярный. Определение и обнаружение молекул в образце
- Фазовый. Определение химического состава и количества отдельных фаз в гетерогенных системах

#### **Классификация по существу решаемой задачи:**

- Валовый - локальный. Анализируемым объектом может быть как месторождение полезных ископаемых, так и небольшой образец.
- Деструктивный - недеструктивный. Деструктивный анализ подразумевает физическое или химическое изменение исследуемого образца. Недеструктивный анализ проводится либо без отбора пробы вовсе, либо отобранная проба не претерпевает каких-либо физических или химических изменений.

- Контактный - дистанционный. При контактном анализе аналитическая проба (часть объекта исследования) совмещена со средством измерения. При дистанционном анализе аналитическая проба может и не собираться, а средство измерения может находиться на расстоянии от объекта исследования (например, исследование состава планет).
- Дискретный (информация собирается один раз или через большие временные интервалы) и непрерывный (постоянно или через очень небольшие интервалы времени собирается информация о составе анализируемого образца).

#### Классификация по количеству анализируемого вещества:

- Макро -  $>0.1$  г, 10-100 мл. Для аналитической химии это "много".
- Полумикро - 0.01 - 0.1 г, 0.1 - 10 мл.
- Микро - 0.001 - 0.01 г, 0.01 - 0.1 мл
- Субмикро - 0.0001 - 0.001 г, 0.001 - 0.01 мл
- Ультрамикро -  $<0.0001$  г,  $<0.001$  мл  
Сейчас все больше химический анализ уходит в область субмикро- и ультрамикроанализа, где приходится анализировать очень малые массы и очень малые объемы анализируемого объекта.

## Методы анализа

**Определение 4. Метод анализа** – это достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и анализируемому объекту.

**Определение 5. Методика анализа** – подробное описание всех этапов анализа данного объекта на заданные компоненты с использованием выбранного метода анализа.

Важно подчеркнуть, что метод - это более общее понятие, чем методика.

Аналитическая химия располагает большим арсеналом различных **методов**:

- **Методы пробоотбора.** Какое бы новейшее оборудование не использовалось для проведения химического анализа, правильный результат, отражающий реальные сведения о содержании определяемых компонентов, не может быть получен, если проба для анализа была отобрана неправильно. Очень важный вопрос отбора представительной пробы будет обсуждаться в лекции 12.
- **Методы разложения пробы.** Отобранную пробу необходимо перевести в удобное для дальнейшего анализа состояние. К методам разложения пробы относят растворение, спекание, сплавление и т.д. Методы разложения пробы обсуждаются в лекции 12.

- **Методы разделения компонентов.** После отбора пробы и ее разложения очень часто возникает задача в отделении компонентов из анализируемой смеси, которые мешают правильному определению каких-либо других нужных компонентов из-за недостаточной избирательности или чувствительности методов определения. Сюда относятся методы концентрирования и разделения (хроматография, осаждение, экстракция и т.д.). Вопросы разделения и концентрирования будут затронуты в лекции 11.
- **Методы обнаружения.** Позволяют ответить на вопрос: Что содержится в анализируемом образце?
- **Методы определения.** Позволяют ответить на вопрос: Сколько содержится какого-либо вещества, элемента и т.д. в анализируемом образце?
- **Гибридные методы.** Сочетание методов разделения смесей и определения компонентов.

Методам обнаружения, методам определения и гибридным методам посвящена большая часть курса аналитической химии.

По своей **сущности** методы аналитической химии разделяются на:

- **Химические методы.** В основе методов лежат химические реакции.
- **Физические методы.** В основе методов лежат физические явления и процессы (например, взаимодействие вещества с электромагнитным излучением).
- **Биологические методы.** Основаны на регистрации эффектов, вызванных взаимодействием химических веществ с живыми организмами.

Перед химиками-аналитиками ставятся задачи в общем виде: нужно обнаружить или определить некоторый компонент в некотором образце. В качестве исходных данных для решения задачи нужны: сущность поставленной задачи (какой компонент нужно обнаружить или определить и в каком объекте, что из себя представляет исследуемый объект); диапазон концентраций, в котором может присутствовать определяемый компонент; количество анализируемого образца, которое может быть получено для анализа; требуемая степень точности результатов; какие мешающие компоненты могут быть в анализируемом образце; специфические условия и требования (экспрессность, цена и т.д.).

Решение поставленной задачи может быть выражено в виде общего плана химического анализа в процессе решения аналитической задачи:

- Выбор метода анализа
- Отбор пробы
- Пробоподготовка
- Измерение аналитического сигнала
- Обработка результата

**Определение 6. Аналитический сигнал** – это среднее измерений физической величины, функционально связанной с концентрацией ( $c$ ) компонента. Аналитическим сигналом может быть рН в титриметрии, сила тока в электрохимии, светопоглощение в спектрометрии и т.д.

$$\text{Аналитический сигнал} = f(c) \quad (1)$$

## Характеристики методов анализа

**Чувствительность метода** определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно определять или обнаруживать данным методом.

**Предел обнаружения** – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **обнаружить** его присутствие с заданной доверительной вероятностью.

**Предел граница определяемых содержаний** – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **определить** его содержание с относительным стандартным отклонением  $\leq 0.33$ .

**Избирательность (селективность) метода** – возможность метода определять или обнаруживать искомый компонент в присутствии других сопутствующих компонентов. **Специфические методы** позволяют определять 1 компонент.

## Лекция 2. Химическое равновесие Титриметрические методы анализа

### Закон действующих масс

Любой химический процесс можно описать константой равновесия, которая выражается в виде отношения произведений активностей продуктов к произведению активностей исходных соединений в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Эта константа называется **термодинамической константой равновесия** и является постоянной величиной при неизменных давлении, температуре и в данном растворителе.



$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (3)$$

**Определение 1. Активность** – это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор. То есть, это гипотетическая концентрация с учетом отклонения поведения системы от модели идеального раствора. Имеет размерность концентрации,  $M$ , моль/л.

Выделим основные отличия реальной системы от идеальной.

1) **Электростатические взаимодействия компонентов, находящихся в растворе.**

К ним относятся кулоновские взаимодействия заряженных частиц в растворе, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействия с участием полярных молекул.

**Определение 2. Ионная сила  $I$**  – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе. Эту величину используют для характеристики электростатических взаимодействий компонентов в растворе: чем она выше, тем сильнее отличие реальной системы от идеальной. Имеет размерность концентрации. Ионная сила раствора рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum [A_i] z_i \quad (4)$$

где  $[A_i]$  – равновесная концентрация иона в растворе,  $z_i$  – его заряд.

**Определение 3. Коэффициент активности  $\gamma$**  – отношение активности компонента к его концентрации.

$$\gamma = \frac{a}{[A]} \quad (5)$$

Коэффициенты активности ионов раствора зависят от ионной силы раствора. В теории Дебая-Хюккеля предложены уравнения, связывающие логарифм активности иона с их зарядами и ионной силой раствора:

$$\lg \gamma = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{для } I < 0.01M \quad (6)$$

$$\lg \gamma = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad \text{для } I = 0.01 - 0.1M \quad (7)$$

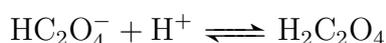
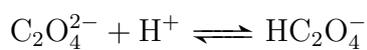
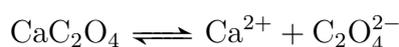
где  $A$  и  $B$  – термодинамические константы (зависят от температуры и растворителя). Для воды при  $25^\circ\text{C}$  они составляют  $A \approx 0.5$ ,  $B \approx 0.33$ .  $a$  – эмпирическая константа.

Оценив коэффициенты активностей, можно перейти от термодинамической константы равновесия к реальной концентрационной константе равновесия по формулам 3 и 5.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\frac{a_C^c}{\gamma_C^c} \frac{a_D^d}{\gamma_D^d}}{\frac{a_A^a}{\gamma_A^a} \frac{a_B^b}{\gamma_B^b}} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} \quad (8)$$

## 2) Химические взаимодействия

Химические взаимодействия характеризуются протеканием побочных (конкурирующих) процессов. Например, диссоциация оксалата кальция на ионы кальция и оксалат-ионы – основной процесс, а взаимодействие оксалат-ионов с водой с образованием гидрооксалат-ионов и молекул щавелевой кислоты – побочные процессы.



Понятно, что концентрация оксалат-ионов не будет ожидаемой, поскольку из-за гидролиза произойдет частичный переход в щавелевую кислоту и гидрооксалат-ионы. В этом случае можно выразить общую концентрацию оксалат-иона в виде уравнения материального баланса с учетом всех побочных процессов:

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

Тогда равновесную концентрацию нужного иона можно выразить через общую (аналитическую) концентрацию иона и его **мольную долю**  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{[A]}{c_A} \quad (9)$$

С учетом химических побочных реакций химическое равновесие следует характеризовать другой константой – условной константой равновесия  $K'$ . Несложно заметить, что эту константу можно выразить через реальную константу, а реальную – снова выразить через термодинамическую:

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \frac{\frac{[C]^c}{\alpha_C^c} \frac{[D]^d}{\alpha_D^d}}{\frac{[A]^a}{\alpha_A^a} \frac{[B]^b}{\alpha_B^b}} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} \quad (10)$$

Полученное выражение учитывает и электростатические, и химические взаимодействия. Термодинамические константы даны в справочниках. Определив параметры, отвечающие электростатическим и химическим взаимодействиям (все коэффициенты активности и мольные доли), можно перейти к реальной и условной константам равновесия.

## Титриметрические методы анализа

Метод титриметрии был открыт в 1827 году Жозефом-Луи Гей-Люссаком. Метод основан на измерении **объёма** раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым компонентом. Изначально метод назывался волюмометрией (измерение объёмов).

**Определение 4. Титрование** – процесс прибавления *стандартного* раствора (т.е. раствора точно известной концентрации) реагента (называемого *титрантом*) к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант не *провазаимодействуют в эквивалентных количествах*.

Метод находит широкое применение во многих сферах, главным образом, в фармацевтической химии по следующим причинам:

- Метод относительно *точен*, если содержание определяемого вещества достаточно велико ( $>0.5\%$ ).
- Метод *экспрессный* (быстрый) при определении больших количеств вещества.
- Метод *универсален* и позволяет определять как неорганические, так и органические вещества.
- Метод *прост* в применении и *дешев* в реализации.

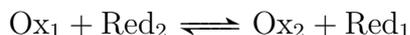
Из недостатков следует отметить *низкую чувствительность*, которая не сравнится с инструментальными методами аналитической химии.

Титриметрические методы классифицируют *по типу стехиометрических реакций*:

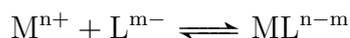
- Кислотно-основное титрование (НА - кислота, В - основание)



- Окислительно-восстановительное титрование



- Комплексонометрическое титрование



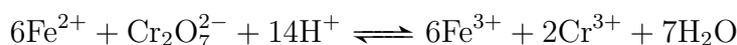
- Осадительное титрование



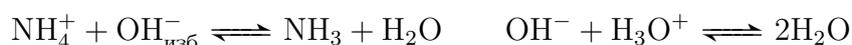
Далеко не каждая реакция может использоваться в методах титриметрии. Для того, чтобы реакцию можно было причислить к пригодным в титриметрии, она должна соответствовать следующим требованиям:

- Строгая стехиометричность. Это требование следует из определения титриметрии.
- Отсутствие побочных реакций. Побочные реакции приводят к потере стехиометричности.
- Необратимость реакции.
- Равновесие должно устанавливаться быстро.
- Должна существовать возможность зафиксировать конечную точку титрования.
- Дешевизна и доступность реагентов.

Рассмотрим основные способы титрования. Если в основе титрования лежит реакция, которая удовлетворяет всем вышеперечисленным требованиям, то используют **прямое титрование** – непосредственное добавление раствора титранта к раствору определяемого вещества. Например, так можно титровать кислоту содой или ион  $\text{Fe}^{2+}$  бихроматом калия.



**Обратное титрование** используют, если нельзя по каким-то причинам (обычно это обратимость реакции, отсутствие стехиометрии и т.д.) использовать прямое титрование. Здесь к анализируемому раствору заведомо добавляется известный объем избытка реагента. Затем (после реакции избытка реагента с определяемым веществом) избыток (который не провзаимодействовал с определяемым веществом) оттитровывается. Так, например, ион аммония нельзя напрямую оттитровать щелочью. Можно добавить избыток щелочи и затем этот избыток оттитровать кислотой.



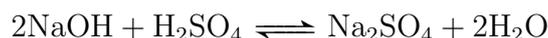
**Заместительное титрование** также используется в тех случаях, когда не удалось подобрать условия для прямого титрования. Ион  $\text{Ti}^{3+}$  нельзя оттитровать напрямую. Он вступает во стехиометрическую реакцию с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием иона  $\text{Fe}^{2+}$ . Ион  $\text{Fe}^{2+}$  можно оттитровать прямым титрованием (см. выше) и в данном способе играет роль заместителя, т.е. по количеству иона  $\text{Fe}^{2+}$  можно определить количество иона  $\text{Ti}^{3+}$ .



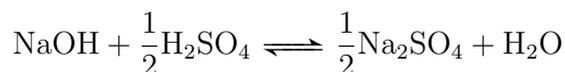
Для расчетов содержания определяемых веществ в титриметрии удобно использовать понятие эквивалента вещества.

**Определение 5. Фактор эквивалентности** показывает, какая доля реальной частицы  $X$  эквивалентна 1 иону  $H^+$  в данной кислотно-основной реакции или 1 электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

**Определение 6. Эквивалент** – некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо образом эквивалентна 1 иону  $H^+$  в данной кислотно-основной реакции или 1 электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Например, для реакции:



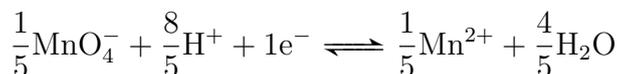
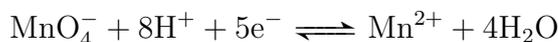
фактор эквивалентности  $NaOH$  равен 1, а фактор эквивалентности  $H_2SO_4$  равен  $\frac{1}{2}$ . Пишут  $f_{\text{экв}}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}$ . Половина молекулы серной кислоты в данном превращении эквивалентна 1 протону. Это выглядит нагляднее, если переписать уравнение, пересчитав коэффициенты на обмен 1 протона.



Для такой реакции



фактор эквивалентности и щелочи и кислоты равны 1. Для окислительно-восстановительной реакции:



фактор эквивалентности (реакция с 1 электроном) равен  $f_{\text{экв}}(MnO_4^-) = \frac{1}{5}$ . Поскольку вещества (титрант и определяемое вещество) реагируют в эквивалентных количествах, то

$$n_0 = n_T \quad (11)$$

$$c_0 V_0 = c_T V_T \quad (12)$$

где  $c_0$  и  $c_T$  – молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта.

Важно обсудить, как правильно приготовить растворы анализируемого вещества и титранта.

Вещество для анализа отбирают либо **по способу пипетирования**, когда пипеткой отбирают точно известный объем раствора с неизвестным содержанием компонента (**аликвота**), либо по способу отдельных навесок, когда точную навеску анализируемого вещества, содержащего определяемый компонент, растворяют в произвольном объеме растворителя. Для того, чтобы можно было обработать результат

анализа с использованием методов математической статистики, проводят минимум 3 параллельных измерения, т.е. титруют либо минимум три раствора, приготовленных по методу пипетирования, либо минимум три раствора, приготовленных по методу отдельных навесок.

Растворы титрантов классифицируют на две группы. **Первичные стандартные растворы** получают растворением точной навески реагента (первичный стандарт) в точно измеренном объеме растворителя. Далеко не каждый раствор, приготовленный таким образом, можно считать первичным стандартом раствором. Для точных измерений к ним предъявляют ряд очень жестких требований:

- Состав первичных стандартов должен строго соответствовать химической формуле. Их высушивают, прокаливают для удаления следов воды.
- Существование в химически чистом виде. Должна быть возможность проконтролировать эту чистоту.
- Устойчивость при хранении первичных стандартов и их растворов. Первичные стандарты не должны разлагаться при действии, например, света, не должны поглощать углекислый газ или пары воды.
- Большая молекулярная масса эквивалента. В этом случае меньше погрешность при взвешивании.

Примеры первичных стандартов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KIO}_3$

Вторичные стандартные растворы НЕ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к первичным стандартным растворам. Но эти растворы лучше удовлетворяют требованиям титриметрических методов анализа. Например, удобно титровать растворами сильных кислот и щелочей, но такие растворы с точно известной концентрацией приготовить невозможно. Тогда готовят растворы сильных кислот или щелочей с примерно известной концентрацией и титруют (стандартизируют) первичными стандартными растворами. Полученные **вторичные стандартные растворы** сразу же используют для титрования.

Примеры вторичных стандартов  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$

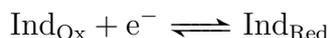
Точность результатов титрования во многом определяется точностью определения **точки эквивалентности**. Точку эквивалентности можно оценить расчетами, и ей соответствует момент, когда определяемое вещество и титрант взаимодействовали в эквивалентных количествах. На практике химик фиксирует не точку эквивалентности, а **конечную точку титрования**, которая является экспериментальным приближением точки эквивалентности. Конечную точку титрования можно зафиксировать визуально, т.е. по видимым изменениям в системе (изменение окраски, выпадение осадка и т.д.) или инструментально (по изменению pH, по изменению оптической плотности и т.д.). Для визуальной фиксации конечной точки титрования часто в систему добавляют **индикаторы** – вещества, которые контрастно, резко и обратимо изменяют свою окраску при небольших изменениях параметров системы.

Индикаторы подбирают, опираясь на тип стехиометрической реакции. Если в основе лежит кислотно-основное превращение, то в качестве индикатора обычно используют органические основания (кислоты), которые также обратимо реагируют

с протоном. При этом протонированная и непротонированная формы индикатора имеют разные окраски.



Для окислительно-восстановительного титрования подбирают индикатор, который имеет окисленную и восстановленную формы с разными окрасками.



В комплексонометрическом титровании индикатор участвует в реакции комплексообразования, и его окраска зависит от того, в какой форме находится индикатор: в свободной форме или в составе комплекса.



Человеческий глаз способен различить переход из одной формы индикатора в другую при условии, что одной формы индикатора стало в 10 или более раз больше, чем другой. Этот факт обуславливает ненулевую индикаторную погрешность.

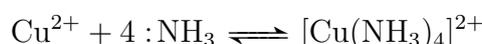
$$[\text{Ind}_1]/[\text{Ind}_2] \geq 10 \text{ или } [\text{Ind}_2]/[\text{Ind}_1] \geq 10 \text{ или } \text{pT} = \pm 1$$

## Лекция 3. Кислотно-основное равновесие

### Теории кислот и оснований

Первая теория кислот и оснований была предложена Аррениусом в 1887 году. Согласно этой теории, **кислота – это вещество, диссоциирующее с образованием протона, а основание – это вещество, диссоциирующее с образованием гидроксид-аниона**. Теория Аррениуса с точки зрения современных представлений о кислотах и основаниях слишком узка. Многие кислоты и основания не диссоциируют на протон или гидроксид-анион (например, аммиак), к тому же теория Аррениуса не учитывала неводные среды.

В 1923 году была предложена электронная теория кислот и оснований Льюиса. Согласно этой теории, **кислота – это акцептор электронных пар, а основание – это донор электронных пар**. Кислотно-основная реакция проходит с образованием ковалентных связей.



В том же 1923 году независимо друг от друга Брэнстед и Лоури предложили протолитическую теорию кислот и оснований. Основные положения теории Брэнстеда-Лоури:

#### 1) Кислота – донор протонов; основание – акцептор протонов.

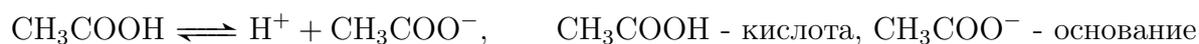
Помимо кислот и оснований существуют еще амфолиты (амфипротные соединения), которые являются и донорами и акцепторами протонов. Примеры: гидрокарбонат-анион, гидрофосфат-анион, уксусная кислота.



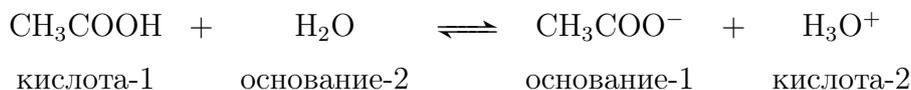
Также существуют молекулы, в которых одновременно присутствуют и отрицательный и положительный заряды на несоседних атомах. Такие соединения также являются и донорами и акцепторами протонов. Пример: аминокислоты.



#### 2) Каждой кислоте соответствует сопряженное с ней основание и наоборот. $\text{HA}/\text{A}^-$ - сопряженная кислотно-основная пара



3) В кислотно-основном равновесии всегда участвуют две кислотно-основные пары. Это объясняется тем, что протон – очень активная частица и не может существовать сама по себе. Поэтому он "подхватывается" основанием из другой кислотно-основной пары. Роль второй кислотно-основной пары часто играет **растворитель** (например, вода).



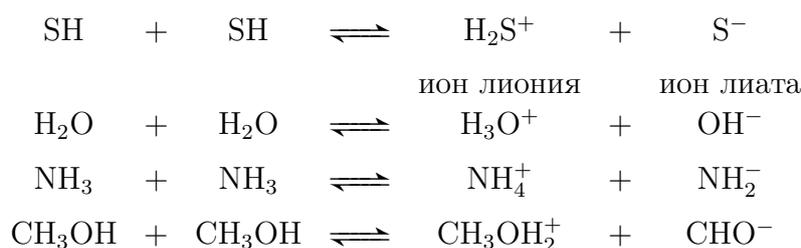
Наблюдается следующая зависимость: *чем сильнее кислота в данном растворителе, тем слабее будет сопряженное ей основание*. Например, соляная кислота HCl сильнее фосфорной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Тогда основание Cl<sup>-</sup> слабее основания H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### Роль растворителя в кислотно-основном равновесии

Все растворители в кислотно-основном равновесии классифицируют на 4 класса.

- Апротонные растворители. Не являются ни донорами, ни акцепторами протонов. Примеры: бензол, гексан. Инертны по отношению к кислотам и основаниям.
- Протофильные растворители. Преимущественно проявляют основные свойства. Примеры: пиридин, жидкий аммиак.
- Амфипротные растворители. Проявляют и кислотные и основные свойства. Примеры: вода, этанол, метанол.
- Протогенные растворители. Преимущественно проявляют кислотные свойства. Примеры: серная кислота, ледяная уксусная кислота.

Поскольку большинство растворителей могут проявлять и кислотные и основные свойства, то возможен обратимый процесс передачи протона от одной молекулы растворителя к другой. Это процесс носит название **автопротолиза**.



Термодинамическая константа равновесия для процесса автопротолиза:

$$K_{\text{HS}}^0 = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-} \quad (13)$$

Это выражение отличается от уравнения 3. Отсутствует квадрат активности растворителя в знаменателе. Поскольку активность растворителя – величина постоянная, то записывать ее в выражение константы автопротолиза неуместно. Отметим, что для протофильных (основных) растворителей константы автопротолиза

существенно меньше, чем для амфипротных и протогенных. В самом деле, перенос протона в таких растворителях затруднен.

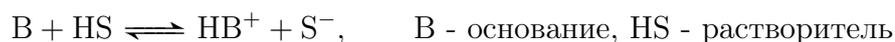
Константы кислотности кислоты HA и основности основания B в растворителе SH (H<sub>2</sub>O):



$$K_{\text{HA,HS}}^a = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$



$$K_{\text{HA,H}_2\text{O}}^a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$



$$K_{\text{B,HS}}^a = \frac{a_{\text{HB}^+} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}}$$



$$K_{\text{B,H}_2\text{O}}^a = \frac{a_{\text{HB}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

Рассмотрим, как связаны между собой константа кислотности кислоты HA и константа основности сопряженного основания A<sup>-</sup>.



$$K_{\text{HA,HS}}^a = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (14)$$



$$K_{\text{A}^-,\text{HS}}^a = \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{A}^-}} \quad (15)$$

Перемножим уравнения и получим константу автопротолиза:

$$K_{\text{HA,HS}}^a \cdot K_{\text{A}^-,\text{HS}}^a = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-} = K_{\text{HS}}^0 \quad (16)$$

В основных (протофильных) растворителях все кислоты становятся сильнее (поскольку охотнее отдают протон). В кислотных (протогенных) растворителях ситуация обратная: кислоты становятся слабее (конкурируют с растворителем в реакции диссоциации). Обратная ситуация с основаниями. Основания усиливаются в кислотных (протогенных) растворителях и становятся слабее в основных (протофильных) растворителях.

Но важно учитывать еще и **диэлектрическую проницаемость растворителя**. Так, например, константа кислотности уксусной кислоты в этаноле на 5 порядков меньше, чем в воде, несмотря на то, что этанол более основен (протофил),

чем вода. Это объясняется тем, что вода имеет существенно большую диэлектрическую проницаемость в сравнении с этанолом, и в ней все кислоты и все основания отдают/принимают протоны лучше, чем в этаноле.

Растворитель определяет максимально возможную силу кислот и оснований. Например, в растворе воды самой сильной кислотой может быть только  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Если найдется какая-то более сильная кислота (с некоторой гипотетической константой кислотности), то в водном растворе ее протоны будут полностью перенесены на растворитель (на воду), и самой сильной кислотой вновь станет ион гидроксония. Это явление носит название **нивелирующего эффекта растворителя**. Если поместить сильные кислоты в протогенный растворитель, то, как было сказано выше, их константы кислотности уменьшатся и станут существенно различаться. Это явление носит название **дифференцирующего эффекта растворителя**. Например, в водном растворе невозможно определить, какая кислота сильнее - азотная или серная, они нацело диссоциируют. В ледяной уксусной кислоте  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}}^a = 6 \cdot 10^{-9}$  и  $K_{\text{HNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}}^a = 4.2 \cdot 10^{-10}$ .

## рН раствора

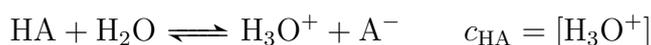
В 1909 году шведский ученый Сёренсен предложил величину рН (водородный показатель), которая количественно отражает кислотность раствора. Вычисляется как десятичный логарифм активности ионов водорода, взятый с обратным знаком.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (17)$$

Приближенно можно считать, что это отрицательный логарифм равновесной концентрации протонов.

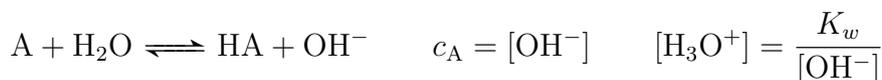
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (18)$$

В случае раствора сильной кислоты, поскольку кислота нацело диссоциирует, то:



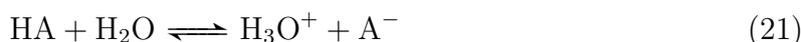
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HA}} \quad (19)$$

В случае раствора сильного основания, поскольку основание нацело диссоциирует, то:



$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} \quad (20)$$

В растворе слабой кислоты ситуация сложнее



$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (22)$$

Запишем условие электронейтральности и уравнение материального баланса:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (23)$$

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (24)$$

Решением системы уравнений 22, 23 и 24 будет:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K^a + \sqrt{(K^a)^2 + 4K^a \cdot c_{\text{HA}}}}{2} \quad (25)$$

Это уравнение следует применять в случаях, если степень диссоциации слабой кислоты больше 5%. Степень диссоциации вычисляется по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K^a}{c_{\text{HA}}}} \times 100\% \quad (26)$$

Если степень диссоциации меньше 5%, то вследствие  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$ , выражение 25 можно упростить:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K^a \cdot c_{\text{HA}}} \quad (27)$$

Аналогичные уравнения можно получить для случая слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2K_w}{-K^b + \sqrt{(K^b)^2 + 4K^b \cdot c_A}} \quad \text{если } h > 5\% \quad (28)$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K^b \cdot c_A} \quad \text{если } h < 5\% \quad (29)$$

## Буферные растворы

**Определение 1. Буферный раствор** - смесь *слабой кислоты* и сопряженного с ней основания.

Примеры буферных растворов: раствор уксусной кислоты и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , раствор хлорида аммония и аммиака  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ .

Важное свойство буферных растворов: pH раствора не изменяется при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или основания.

Если в буферной смеси более сильной является кислота, то используют следующую формулу для расчета pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^a - \lg c_{\text{HA}} + \lg c_A \quad (30)$$

Если в буферной смеси сильнее основание, то pH рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{HA}}^a + \lg c_{\text{HA}} - \lg c_A \quad (31)$$

**Определение 2. Буферная емкость** определяется количеством молей сильной кислоты или сильного основания, при добавлении которых к 1 л раствора, рН изменится на 1.

$$\pi = -\frac{\partial c_{\text{HA}}}{\partial \text{pH}} \quad \pi = \frac{\partial c_{\text{A}}}{\partial \text{pH}} \quad (32)$$

В расчетах также используют следующие формулы:

$$\pi = 2.3 \frac{c_{\text{HA}} c_{\text{A}}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}}} \quad (33)$$

$$\pi = 2.3 \frac{[\text{H}^+] K_a c_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \quad (34)$$

$$c_{\text{буф}} = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}} \quad (35)$$

Буферная емкость максимальна при равенстве концентрации основания и кислоты (Рис. 1). При титровании кислоты основанием или наоборот наблюдается область буферного действия. Эта область соответствует 50% степени оттитрованности.

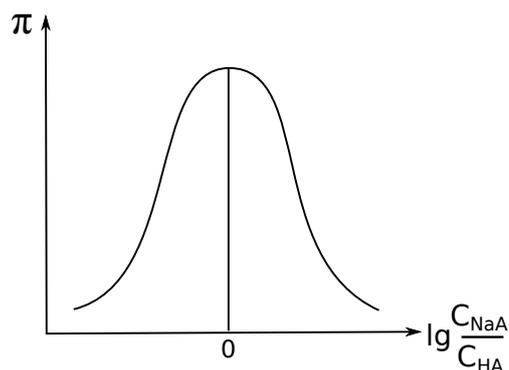


Рис. 1. Зависимость буферной емкости от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного с ней основания

## Лекция 4. Кислотно-основное титрование

### Общая характеристика кислотно-основного титрования

В титриметрических методах в качестве аналитического сигнала принимается любая величина, зависящая от количества добавляемого титранта. В кислотно-основном титровании это рН раствора, который изменяется в системе с добавлением каждой капли титранта. Метод кислотно-основного титрования основан на теории Брэнстеда-Лоури. Наиболее распространенными первичными стандартами являются карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), гидротартрат калия ( $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ ), бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), гидрат щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Кривые титрования строятся в координатах рН -  $V$  (объем титранта) или рН -  $f$  (степень оттитрованности). Кривые титрования имеют либо восходящий, либо нисходящий вид в зависимости от того, какова природа определяемого компонента и титранта. Если титруют кислоту, то рН переходит из кислой области в щелочную и кривая титрования – восходящая, если титруют основание, то осуществляется переход из щелочной области в кислотную.

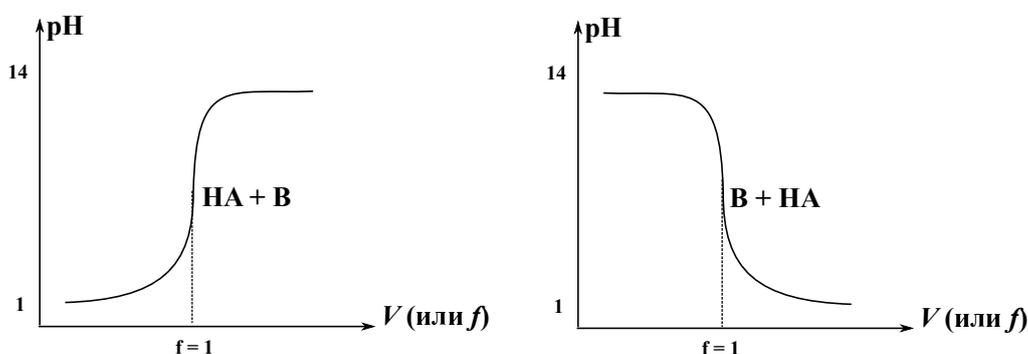


Рис. 2. Кривые титрования

Степень оттитрованности:

$$f = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} \quad (36)$$

Значение рН в каждой точке кривой титрования определяется составом раствора в данный момент титрования. Принципиально важны 4 частных случая в кислотно-основном титровании:

- **1 случай.** Сильную кислоту титруют сильным основанием
- **2 случай.** Сильное основание титруют сильной кислотой
- **3 случай.** Слабую кислоту титруют сильным основанием
- **4 случай.** Слабое основание титруют сильной кислотой

При построении кривой титрования следует обсудить следующие характерные точки кривой титрования:

- 1) начало титрования ( $V = 0, f = 0\%$ )
- 2) поведение кривой в процессе титрования до конечной точки титрования (к.т.т.)
- 3) конечная точка титрования (к.т.т.)
- 4) поведение кривой титрования после к.т.т.

<b>До начала титрования</b>		
случай 1	формула 19	формула pH сильной кислоты
случай 2	формула 20	формула pH сильного основания
случай 3	формулы 25 и 27	формула pH слабой кислоты
случай 4	формулы 28 и 29	формула pH слабого основания
<b>До конечной точки титрования</b>		
случай 1	формула 19	формула pH сильной кислоты
случай 2	формула 20	формула pH сильного основания
случай 3	формула 30	формула pH буферной смеси слабой кислоты и сопряженного слабого основания
случай 4	формула 31	формула pH буферной смеси слабого основания и сопряженной слабой кислоты
<b>Конечная точка титрования</b>		
случай 1	pH 7	В растворе соль образованная сильной кислотой и сильным основанием
случай 2	pH 7	В растворе соль образованная сильной кислотой и сильным основанием
случай 3	формулы 28 и 29	формула pH слабого основания
случай 4	формулы 25 и 27	формула pH слабой кислоты
<b>После конечной точки титрования</b>		
случай 1	формула 20	формула pH сильного основания
случай 2	формула 19	формула pH сильной кислоты
случай 3	формула 20	формула pH сильного основания
случай 4	формула 19	формула pH сильной кислоты

На величину скачка на кривой титрования температура и ионная сила раствора оказывают незначительное влияние. Существенное влияние оказывают сила титруемых кислот (оснований) (чем сильнее кислота или основание, тем больше величина скачка) и концентрации титруемых кислоты (основания) и титранта (чем концентрированнее раствор, тем больше величина скачка). При этом примечательно, что в случае титрования слабых кислот (оснований) разбавление слабо сказывается на величине pH (поскольку, согласно таблице, в растворе буферная смесь).

Само по себе разбавление раствора в процессе титрования не сильно сказывается на величине скачка, и его не учитывают.

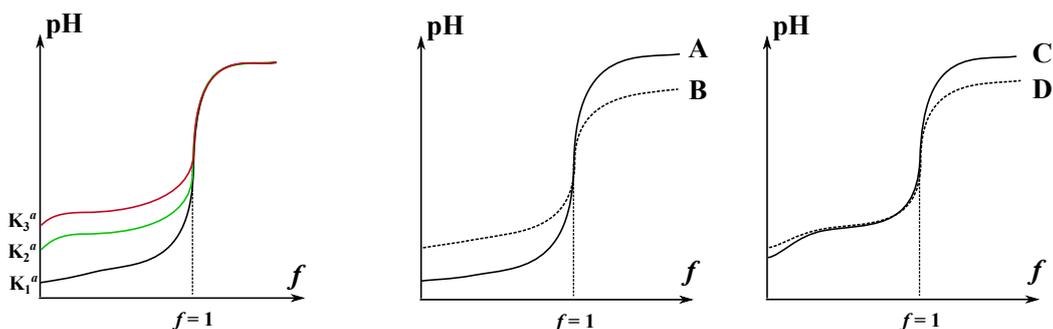
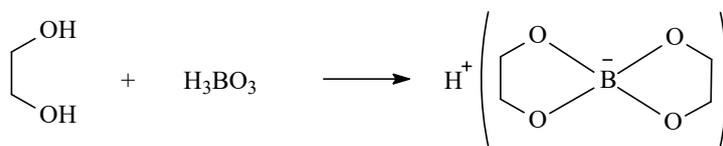


Рис. 3. Зависимости величина скачка от силы кислоты ( $K_a^1 > K_a^2 > K_a^3$ ) и от концентрации раствора **A** - 50 мл 0.05M HCl титруют 0.1M NaOH; **B** - 50 мл 0.0005M HCl титруют 0.001M NaOH; **C** - 50 мл 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруют 0.1M NaOH; **D** - 50 мл 0.001M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруют 0.001M NaOH;

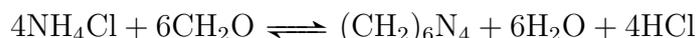
### Титрование слабых кислот

Прямым титрованием с визуальным фиксированием к.т.т. нельзя определить кислоты и основания с  $K \leq 10^{-8}$ . Но такие кислоты можно оттитровать в неводных основных растворителях. Существуют и другие методы титрования очень слабых кислот.

Например, борную кислоту нельзя оттитровать прямым титрованием из-за  $K_a \sim 10^{-10}$ . Её переводят взаимодействием с этиленгликолем в этиленгликольборную кислоту, у которой  $K_a \sim 10^{-6}$ , её можно оттитровать.

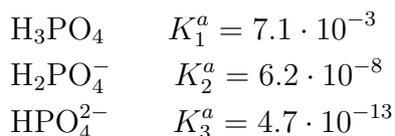


Ионы аммония нельзя определить прямым титрованием ( $pK_{\text{NH}_4^+} = 9.24$ ). Используют формальдегидный метод: к раствору соли аммония добавляют формальдегид, при этом количественно образуются ионы гидроксония, которые можно оттитровать:



### Титрование многоосновных кислот

Основное отличие состоит в том, что на кривой титрования может быть 2 и более скачков титрования. Например, для фосфорной кислоты можно зафиксировать 2 скачка титрования (третий не будет виден из-за  $K_3^a < 10^{-8}$ ).



Раздельно можно оттитровать те соединения, для которых коэффициенты кислотности (основности) отличаются больше чем на 4 порядка.  $\frac{K_n}{K_{n-1}} \geq 10^{-4}$ .

## Титрование смесей кислот

Невозможно оттитровать отдельно смесь двух сильных кислот, поскольку вода оказывает нивелирующее воздействие. Можно оттитровать только их сумму. Если титруется смесь сильной и слабой кислот ( $K_3^a > 10^{-8}$ ), то на кривой титрования будет только 1 скачок, соответствующий их суммарному содержанию.

**Пример.** Смесь  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ . Можно вначале оттитровать смесь кислот, а затем добавить ацетон (это подавит диссоциацию уксусной кислоты, дифференцирующее воздействие растворителя) и оттитровать соляную кислоту.

Если титруется смесь сильной и очень слабой кислот с  $K_3^a < 10^{-8}$ , то на кривой титрования будет только 1 скачок, соответствующий содержанию только сильного компонента.

**Пример.** Смесь  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . Можно оттитровать соляную кислоту, затем добавить этиленгликоль и оттитровать сумму  $\text{HCl}$  и этиленгликольборной кислоты.

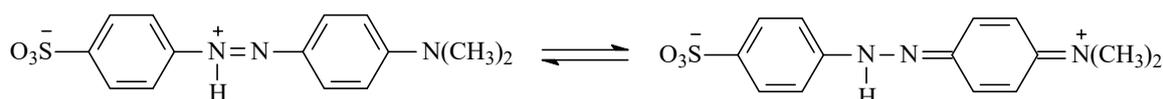
Титрование смеси слабых кислот происходит по правилам для многоосновных кислот.

## Индикаторы

Кислотно-основные индикаторы - слабые органические кислоты и основания, протонированные и непротонированные формы которых различны по структуре и окраске.

Окраска возможна благодаря хромофорным группам (например,  $-\text{N}=\text{N}-$ ) и ауксохромным группам ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ). Благодаря хромофорным группам молекула имеет возможность перейти в таутомерную форму с сопряженной системой, ауксохромные группы усиливают окраску.

Примеры индикаторов. Метилловый оранжевый (двухцветный). Позволяет зафиксировать к.т.т. в интервале  $\text{pH}$  3.1-4.4.



Начальная таутомерная форма ( $\text{Ind}^0$ ) индикатора характеризуется определенным положением протона в молекуле слабой органической кислоты или слабого органического основания. В результате внутренней таутомеризации (процесс изменения структуры молекулы за счет перехода протона) образуется другая форма ( $\text{Ind}$ ), которая может передать протон, например, растворителю. При этом образуется сопряженное основание ( $\text{Ind}^-$ ), которое имеет другую окраску.

Человеческий глаз фиксирует изменение окраски, когда концентрация одной формы превышает концентрацию другой формы в 10 и более раз (при условии, что выполнены все требования, предъявляемые к индикаторам см. лекцию 2).



$$K_{\text{Ind}}^a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 10 \text{ или } [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 10 \quad \text{и} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}}^a \pm 1$$

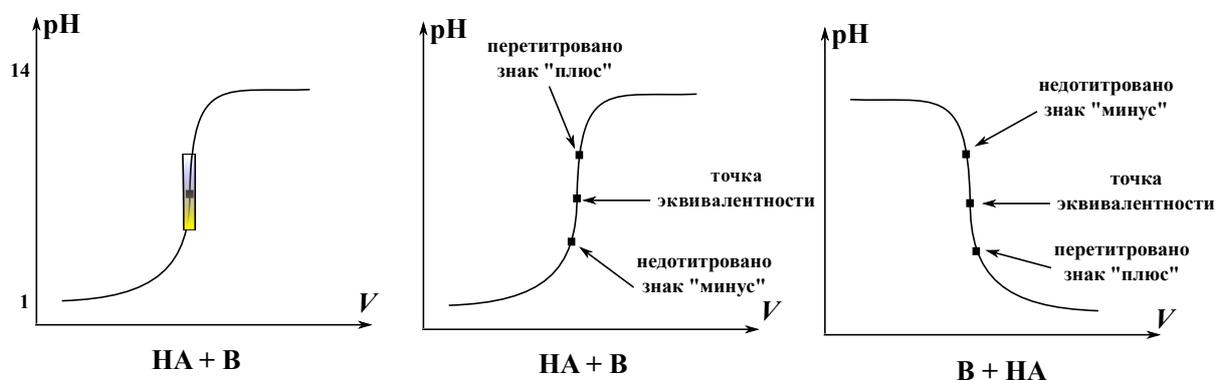


Рис. 4. Выбор индикатора по кривой титрования с учетом интервала рН изменения окраски индикатора, погрешности титрования

Полученная формула определяет интервал рН изменения окраски индикатора.  $\text{p}K_{\text{Ind}}^a$  в справочниках обозначается рТ. Индикатор выбирают согласно кривой титрования таким образом, чтобы интервал рН изменения окраски индикатора попадал в область скачка титрования, а рТ был как можно ближе к рассчитанной  $\text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$ . Тем не менее, не существует индикаторов, которые точно всегда бы попадали в теоретически рассчитанную точку эквивалентности. Это несоответствие обуславливает **индикаторную погрешность**, которая может быть как положительной, так и отрицательной и оценивается в зависимости от того, недотитрован или перетитрован анализируемый раствор.

Титруемое вещество и титрант	Условие конца титрования	Компонент, вызвавший ошибку, знак ошибки и название ошибки	Индикаторная погрешность
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$\text{pT} < \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ , знак $-$ , недотитровано, водородная	$-10^{-\text{pT}} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$
$\text{HA} + \text{OH}^-$	$\text{pT} < \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	HA, знак $-$ , недотитровано, кислотная	$-\frac{10^{-\text{pT}}}{K^a + 10^{-\text{pT}}}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$\text{pT} > \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{OH}^-$ , знак $+$ , перетитровано, гидроксильная	$10^{-(14-\text{pT})} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$
$\text{HA} + \text{OH}^-$	$\text{pT} > \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{OH}^-$ , знак $+$ , перетитровано, гидроксильная	$10^{-(14-\text{pT})} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pT} > \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{OH}^-$ , знак $-$ , недотитровано, гидроксильная	$-10^{-(14-\text{pT})} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$
$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pT} > \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	B, знак $-$ , недотитровано, основная	$-\frac{10^{-(14-\text{pT})}}{K^b + 10^{-(14-\text{pT})}}$
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pT} < \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ , знак $+$ , перетитровано, водородная	$10^{-\text{pT}} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$
$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pT} < \text{pH}_{\text{Т.ЭКВ.}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ , знак $+$ , перетитровано, водородная	$10^{-\text{pT}} \frac{V_0 + V_T}{c_0 V_0}$

## Лекция 5.

# Комплексные соединения в аналитической химии

### Определение комплексных соединений

**Определение 1. Комплексное соединение** - химическое соединение сложного строения, образующееся в результате **координации** вокруг центральной частицы (**комплексобразователя**) непосредственно связанных с ней частиц, называемых **лигандами**.

**Определение 2. Комплексобразователь** - положительно заряженная частица, связанная с лигандами.

**Определение 3. Координация** - тенденция к правильному симметричному расположению лигандов вокруг комплексобразователя.

**Определение 4. Координационное число** - число связей, которое комплексобразователь может образовывать с лигандами в координационно насыщенном комплексном соединении. Различают максимальное координационное число, определяемое числом вакантных электронных орбиталей комплексобразователя, и характеристическое координационное число, определяемое природой лигандов (их способностью координироваться в случае конкретного комплексобразователя).

**Определение 5. Дентатность лиганда** - число координационных связей, которые один лиганд образует с комплексобразователем.

Важным отличительным признаком комплексных соединений также является способность лигандов и комплексобразователя существовать независимо в растворах.

Примеры комплексных соединений:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$

### Классификации комплексных соединений

Классификация лигандов по дентатности:

- Монодентатные ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Бидентатные ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )
- Полидентатные (ЭДТА)

Классификация комплексных соединений по характеру связи лиганд-комплексобразователь:

- Внутрисферные комплексные соединения. Лиганд непосредственно связан с комплексобразователем ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ )
- Ионные ассоциаты. Прямой связи лиганд-комплексобразователь нет, связь возникает за счет электростатического взаимодействия разных по заряду частей комплексного соединения. Например,  $[\text{R}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ .

Классификация комплексных соединений по типу комплексобразователя

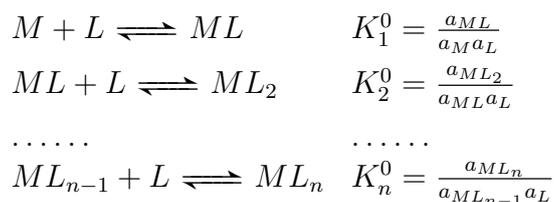
- Моноядерные. В комплексе один комплексообразователь  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- Полиядерные. В комплексе два и более одинаковых комплексообразователя  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ .
- Гетерополиядерные. В комплексе два и более различных комплексообразователя  $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ .

Классификация комплексных соединений по типу лиганда

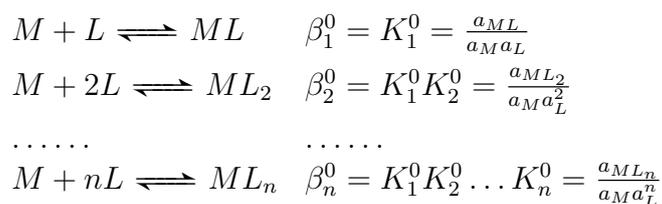
- Однороднолигандные  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- Смешанолигандные  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

## Равновесия реакций комплексообразования

Свободные ионы в растворах не существуют, все ионы в растворе уже в виде комплексных соединений, где в качестве лигандов выступают молекулы растворителя. При реакции комплексообразования происходит последовательный ступенчатый процесс замещения лигандов-молекул растворителя на другие лиганды с образованием более устойчивых комплексов. Далее для простоты опущены заряды для комплексных соединений и молекулы растворителя  $M$  - комплексообразователь,  $L$  - лиганд.



Полученные константы равновесия носят название *термодинамических ступенчатых констант устойчивости*. Помимо ступенчатых процессов также рассматривают суммарные равновесия.



Полученные константы равновесия носят название *термодинамических суммарных констант устойчивости*. Их используют в качестве термодинамической характеристики устойчивости комплексного соединения. Термодинамические константы устойчивости сильно зависят от растворителя.

**Пример.** Ионы  $\text{Co}^{2+}$  можно обнаружить по реакции с роданидом калия



Но образующиеся комплексы кобальта в водном растворе неустойчивы и их синяя окраска едва заметна. Для увеличения чувствительности к раствору добавляют диэтиловый эфир (или амиловый спирт, или ацетон). При взбалтывании органический комплекс переходит из воды в органическую фазу, в которой комплекс  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  устойчив и дает интенсивное синее окрашивание.

Для учета ионной силы раствора используют реальные константы устойчивости (Лекция 2):

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{\gamma_{\text{M}}\gamma_{\text{L}}^n}{\gamma_{\text{ML}}} \beta_n^0$$

Для учета побочных реакций используют условные константы устойчивости

$$\beta'_n = \frac{[\text{ML}_n]}{c_{\text{M}}c_{\text{L}}^n} = \beta_n^0 \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{L}}^n \frac{\gamma_{\text{M}}\gamma_{\text{L}}^n}{\gamma_{\text{ML}}}$$

## Факторы, определяющие устойчивость комплексов

**Принцип жестких-мягких кислот и оснований Пирсона:** наиболее устойчивые комплексные соединения образуются из кислот (комплексообразователей) и оснований (лигандов) близкой степени жесткости. Кислоты (по теории Льюиса) – это акцепторы электронной пары, основания – доноры электронной пары (Лекция 2).

Жесткие кислоты и основания характеризуются малым размером, большим зарядом, большой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью. Мягкие кислоты и основания характеризуются малым зарядом, большим размером, низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью.

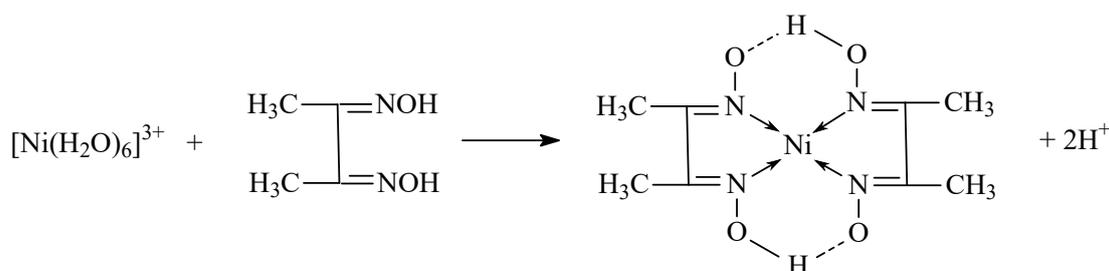
Примеры жестких кислот:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

Примеры жестких оснований:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$

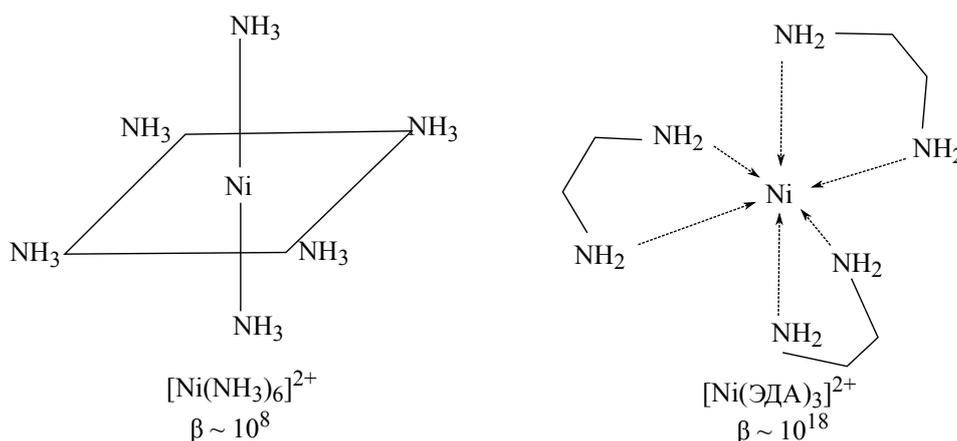
Примеры мягких кислот:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$

Примеры мягких оснований:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$

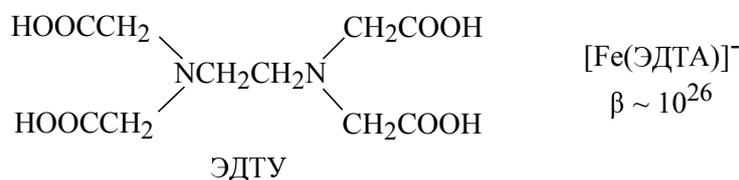
**Хелатный эффект.** Если в реакции комплексообразования центрального иона и полидентатного лиганда образуются новые циклы, то такой комплекс называется *хелатом*. Среди них отдельно рассматривают *внутрикомплексные соединения*, при замыкании циклов которых выделяются протоны. Например, для обнаружения ионов никеля(II) используют реакцию с диметилглиоксимом, которая протекает с образованием внутрикомплексного соединения – диметилглиоксимата никеля ало-красного цвета.



Образование циклов существенно повышает устойчивость комплексного соединения. По правилу Чугаева самыми устойчивыми являются комплексы с 5-ти и 6-тичленными циклами. Это обусловлено оптимальными валентными углами в цикле, который образуется координационными связями лиганд-комплексообразователь. Следующие примеры иллюстрируют увеличение устойчивости комплексного соединения с появлением дополнительных циклов. Комплекс никеля с аммиаком хелатом не является. Хелатный комплекс никеля с этилендиамином имеет константу устойчивости на 10(!) порядков выше.

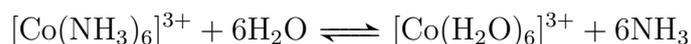


Комплекс ЭДТА (этилендиаминтетраацетат - соль ЭДТУ этилендиаминтетрауксусной кислоты) с ионом железа имеет 5 циклов с участием связей комплексообразователь-лиганд. Неудивительно, что его константа устойчивости  $\beta \sim 10^{26}$ .



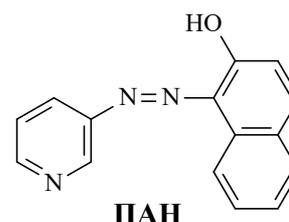
Помимо термодинамической устойчивости рассматривают еще **кинетическую устойчивость**. С этой позиции комплексные соединения классифицируют на лабильные (при замене лигандов равновесие достигается менее 1 минуты при концентрации компонентов 0.1М и температуре 20-25°C) и инертные (превышение времени замещения при тех же условиях). Инертные комплексы чаще всего образуют Cr(III), Co(III), Pd(II), Pt(II), Mo(III), V(III).

**Пример.** Константа равновесия реакции  $K_{\text{равн}} \sim 10^{25}$ .



Но в растворе аммиачный комплекс кобальта существует несколько дней, поскольку является инертным. Таким образом, термодинамическая устойчивость слабо коррелирует с кинетической устойчивостью комплексов.

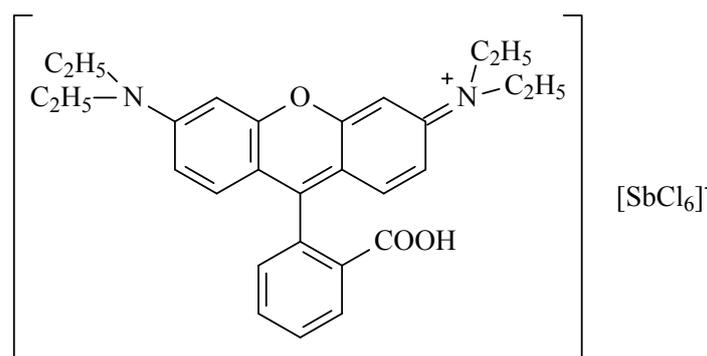
**Пример.** Дан раствор, содержащий ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Если добавить ПАН (пиридилазанафтол), то ионы железа мгновенно образуют комплексное соединение, а комплексные соединения хрома(III) инертны, и замена лигандов-молекул растворителя на ПАН будет происходить несколько дней. Таким образом, можно отделить одни ионы от других. Вместо ПАН можно использовать ЭДТА. Такие приемы очень часто используются в аналитической химии. Аналогичная задача для раствора, содержащего ионы  $\text{Pd(II)}$  и  $\text{Pt(II)}$ . Здесь также ПАН моментально образует комплекс с ионами палладия, а с платиной равновесие устанавливается очень медленно.



## Области применения комплексных соединений

1. Обнаружение и определение ионов по различной окраске комплексных соединений.

**Пример.** Родамин С в солянокислом растворе образует с сурьмой(V) малорастворимый в воде, окрашенный в фиолетовый цвет ионный ассоциат.

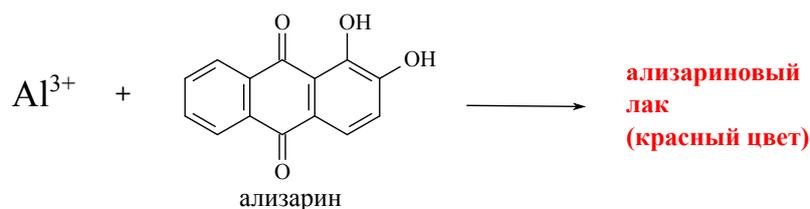


**комплекс родамина С с сурьмой (V)**

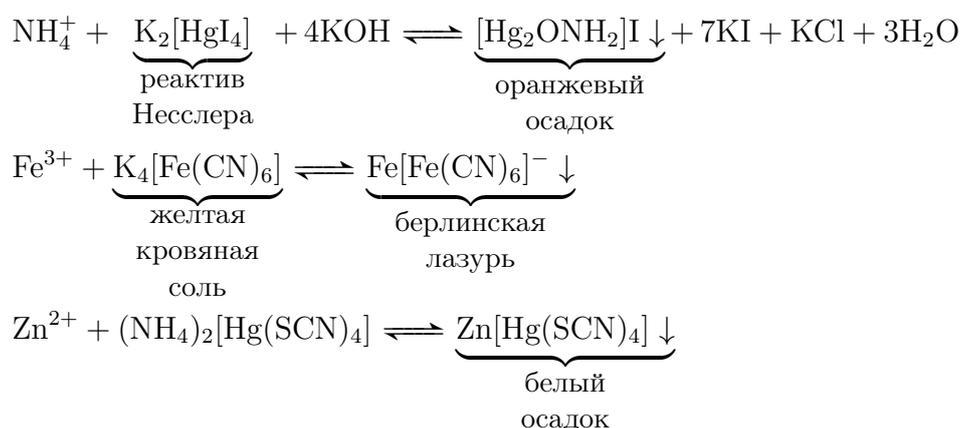
**Пример.** Тиоцианат калия (роданид калия) дает с  $\text{Co(II)}$  темно-синие малоустойчивые комплексы состава  $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{(2-n)+}$ . Эфиром, ацетоном, изоамиловым спиртом экстрагируют комплекс. Мешают ионы  $\text{Fe(III)}$ , которые образуют с  $\text{KSCN}$  кроваво-красные комплексы состава  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$ . Для обнаружения ионов кобальта в присутствии ионов железа используют прием **маскирование**. К раствору, содержащему ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , добавляют фторид. При этом все железо связывается в устойчивый и бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_5]^{2-}$ . Далее при добавлении роданида калия этот бесцветный комплекс никак не будет мешать обнаружению ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

**Пример.** В щелочной среде гидроксид алюминия образует с ализарином внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – "ализарин-алюминиевый лак"

2. *Осаждение ионов.* Реактив Несслера с ионами аммония в щелочной среде дает характерный оранжевый осадок йодида оксодимеркураммония. Желтая кровяная соль с ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  дает осадок "берлинской лазури". Тетрароданомеркурат(II) аммония с ионами цинка дает белый осадок комплексного соединения. Все



эти реакции используются в качественном анализе для обнаружения ионов.



3. *Разделение соединений.* Уже обсуждались примеры разделения ионов железа и хрома при помощи ПАН и ЭДТА.

4. *Маскирование.*

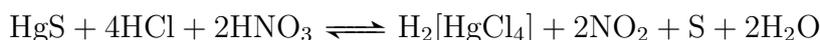
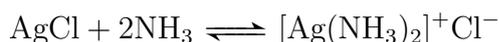
**Пример.** Обнаружить  $\text{Cd}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ . Комплексы меди(II) и кадмия(II) с цианид-анионом растворимы и сильно различаются по устойчивости ( $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  имеет  $\beta_4 \sim 10^{17}$ ;  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  имеет  $\beta_4 \sim 10^{30}$ ). Если к раствору добавить сульфид, то кадмий выпадет из раствора в виде сульфида  $\text{CdS}$ , а медь останется в виде устойчивого комплекса.

5. *Стабилизация неустойчивых степеней окисления*

**Пример.**  $\text{Co}^{3+}$  неустойчивая степень окисления (очень сильный окислитель). Но его аммиачный комплекс устойчив.  $E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.8\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0.1\text{В}$ . Аналогично стабилизируют неустойчивую степень окисления марганца(III).  $E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1.59\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}} = 0.1\text{В}$ .

6. *Изменение кислотно-основных свойств.* Пример с этиленгликольборной кислотой из лекции 4.

7. *Растворение труднорастворимых соединений.* Например, хлорид серебра растворяется в растворе аммиака, а сульфид ртути – в царской водке. В обоих случаях происходит образование комплексных соединений.



## Лекция 6. Органические реагенты Комплексометрическое титрование

### Органические реагенты

**Определение 1. Органические реагенты** – органические соединения, которые в результате химического взаимодействия с неорганическими ионами или другими соединениями позволяют обнаружить или определить эти ионы или соединения вследствие образования продуктов, дающих аналитический сигнал.

Возможность взаимодействия органических соединений с определяемым компонентом возможно благодаря определенным группам в органической молекуле – функционально-аналитическим группам (ФАГ).

**Определение 2. ФАГ** – это одна или несколько различных функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе донорные атомы, и расположенные в пространстве таким образом, чтобы было возможно замыкание циклов при образовании комплексов.

К ФАГ относятся амино-группы ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ), имино-группы ( $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ ), азо-группа ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), оксимная группа ( $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ ), нитрозо-группа ( $-\text{N}=\text{O}$ ), гидроксильная группа ( $-\text{OH}$ ), карбонильная группа ( $\text{C}=\text{O}$ ), карбоксильная группа ( $-\text{COOH}$ ), меркапто-группа ( $-\text{SH}$ ), тио-группа ( $\text{C}=\text{S}$ ).

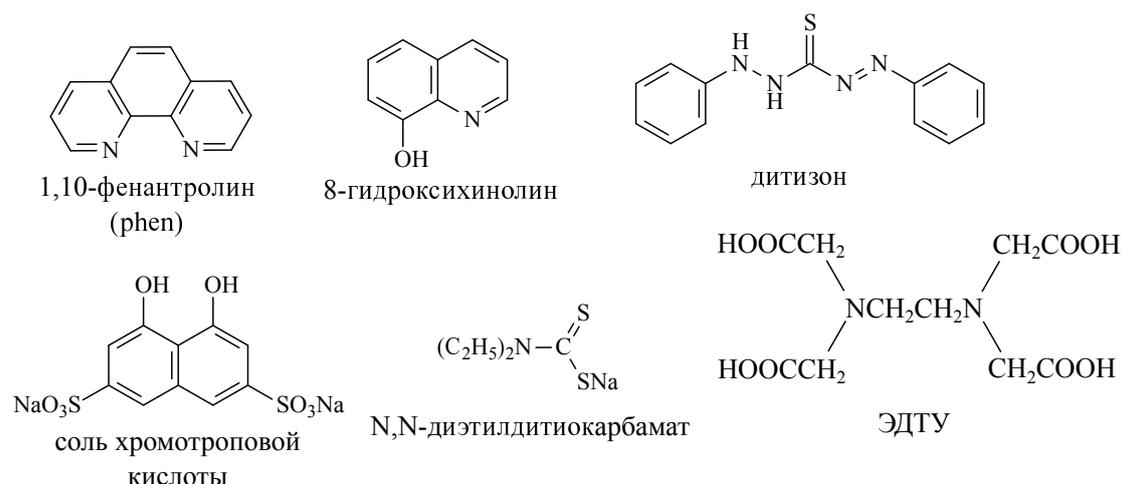
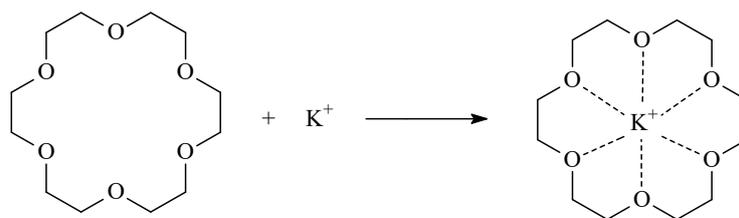


Рис. 5. Примеры органических реагентов

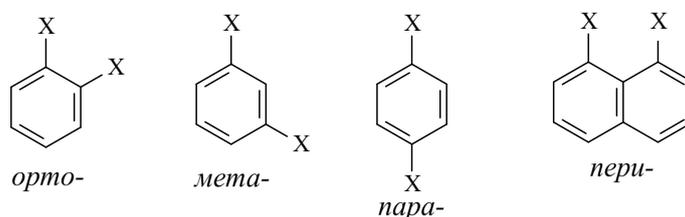
Органические реагенты образуют комплексные соединения за счет замыкания циклов, причем наиболее распространенными являются комплексные соединения с 5-ти и 6-тичленными циклами (правило Чугаева, лекция 5).

Некоторые макроциклы находят применение в качестве органических реагентов. Например, 18-краун-6 специфичны по отношению к иону  $\text{K}^+$ , т.к. диаметр полости циклического полиэфира лучше всего соответствует ионному диаметру этого иона.

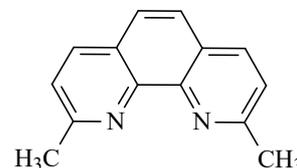


## Стерический фактор

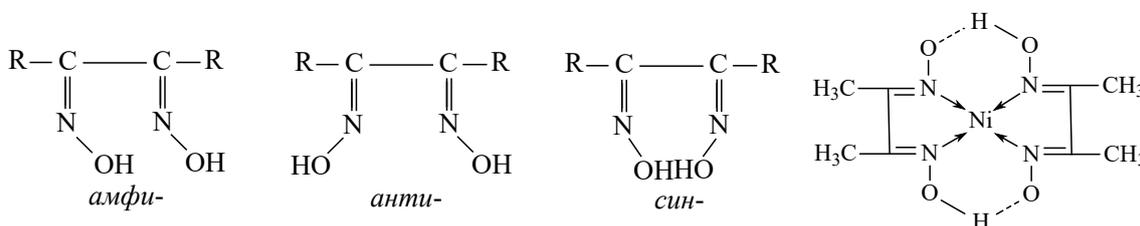
Для образования устойчивых соединений с ионом металла ФАГ в органическом реагенте должны быть расположены определенным образом в пространстве. Это так называемый **стерический фактор**. Для замыкания циклов 2 ФАГ должны быть расположены в *орто*-положении (для бензольных систем) или в *пери*-положении (для нафталиновых систем). Если 2 ФАГ расположены в *мета*- или *пара*-положении друг относительно друга, то замыкание цикла с ионом металла не произойдет и комплекс будет неустойчивым.



Другой пример, когда стерический фактор играет важную роль. Три молекулы фенантролина образуют с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  комплексное соединение  $[\text{FeL}_3]^{2+}$ . Если вместо фенантролина использовать 2,9-диметилфенантролин, то ион  $\text{Fe}^{2+}$  из-за стерических препятствий сможет принять только 2 лиганда с образованием  $[\text{FeL}_2]^{2+}$ .

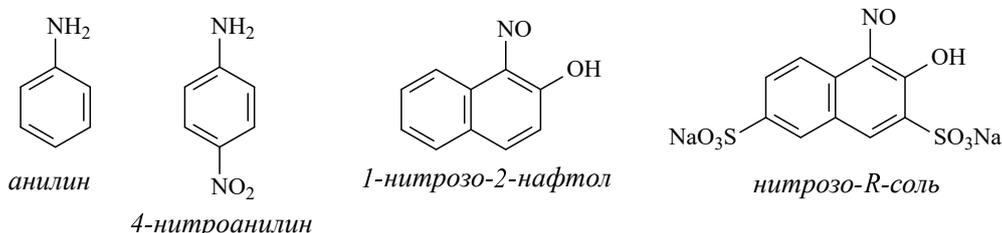


Диметилглиоксим имеет 3 стереоизомера *амфи*-, *анти*- и *син*-. Наиболее удачное расположение ФАГ в случае *анти*-изомера.



Помимо ФАГ в органические реагенты часто вводят хромофорные группы. Это группы, благодаря которым в молекуле органического реагента возможен таутомерный переход в другую форму, что приводит к изменению окраски. К хромофорным группам относятся  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NO}_2$ . Например, анилин – бесцветное соединение, 4-нитроанилин – ярко-желтое соединение.

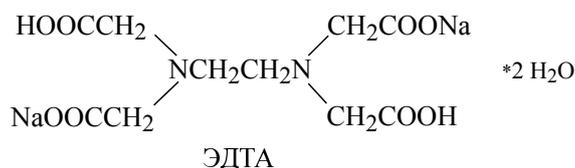
Введением групп  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  можно повысить растворимость органического реагента в воде. Растворимость, напротив, снижается, в случае введения алкильных и ароматических гидрофобных радикалов. Например, 1-нитрозо-2-нафтол (реагент для обнаружения ионов цинка) малорастворим в воде, а его 3,6-дисульфопроизводное (нитрозо-R-соль) в воде растворяется хорошо.



Эти примеры иллюстрируют преимущество органических реагентов - возможность "тонкой" настройки их физико-химических свойств (наличие окраски, растворимость, кислотные и основные свойства и т.д.). В лекции 5 были сформулированы положения теории ЖМКО Пирсона. Она находит применение в подборе органических реагентов для обнаружения/определения катионов. Жесткие органические реагенты (к ним относятся O-лиганды) используют для обнаружения/определения жестких катионов (это катионы щелочноземельных и редкоземельных металлов). Пример: ион  $\text{Al}^{3+}$  можно обнаружить по реакции образования ализарин-алюминиевого лака (лекция 5). Органические реагенты средней жесткости (к ним относятся N-лиганды) используют для обнаружения/определения катионов средней жесткости ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и т.д.). Пример: реакция диметилглиоксима с ионом никеля (лекция 5). Наконец, мягкие органические реагенты (к ним относятся S-лиганды, дитизон, диэтилдитиокарбамат) используют для обнаружения/определения мягких катионов ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т.д.).

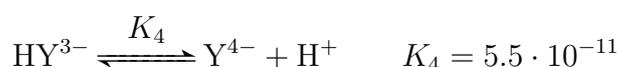
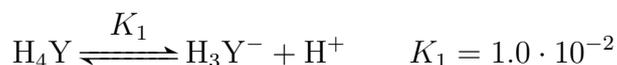
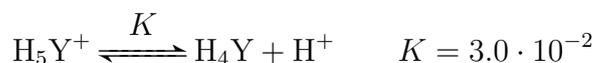
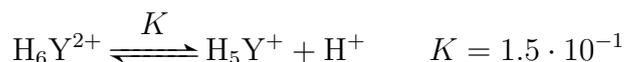
## Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование относится к методам комплексометрического титрования, где в качестве титранта используются аминополикарбоновые кислоты (комплексоны). Другие лиганды нашли меньшее применение, поскольку комплексообразование, как следует из лекции 5, – это ступенчатый процесс со сложной стехиометрией, что недопустимо в титриметрии. Наиболее часто в комплексометрическом титровании используется дигидрат двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).



В водном растворе ЭДТА находится в виде 7 форм  $\text{Y}^{4-}$  ( $\text{pH} > 10$ ),  $\text{HY}^{3-}$  ( $\text{pH} 6 - 10$ ),  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  ( $\text{pH} 3 - 6$ ),  $\text{H}_3\text{Y}^-$  ( $\text{pH} 1.8 - 3$ ),  $\text{H}_4\text{Y}$  ( $\text{pH} 1.5 - 1.8$ ),  $\text{H}_5\text{Y}^+$

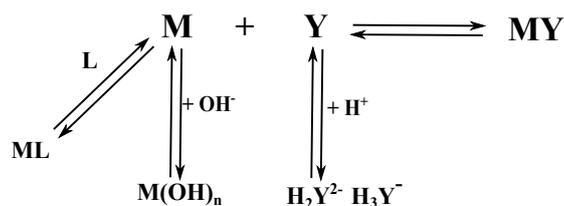
(рН 0.8 – 1.5),  $H_6Y^{2+}$  (рН 0 – 0.8), для которых уравнения равновесий (для простоты молекулы растворителя опущены):



Из всех этих 7ми форм наиболее активна в реакциях образования комплексов форма  $Y^{4-}$ . С ионами металла эта форма ведет себя как 6-тидентатный лиганд (4 атома кислорода и 2 атома азота) и образует 5 устойчивых пятичленных циклов. Поскольку эта форма преобладает в щелочной области рН, то первыми двумя равновесиями (без индексов) можно пренебречь.

В комплексонометрическом титровании и для металла, и для комплексоната можно записать побочные реакции, которые вносят существенный вклад в их мольные доли. Для иона металла это реакции комплексообразования с другими лигандами (например, с аммиачным буфером), для иона комплексоната это наличие в растворе других форм, отличных от  $Y^{4-}$ .

Поэтому необходимо переходить от табличных термодинамических констант устойчивости к условным константам устойчивости:



$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{c_M c_Y} = \beta_{MY}^0 \alpha_M \alpha_Y \quad (37)$$

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \quad (38)$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (39)$$

В комплексонометрическом титровании аналитический сигнал - отрицательный логарифм равновесной концентрации ионов металла рМ.

До начала титрования,  $[M] = c_0$ . При протекании конкурирующих реакций  $[M] = c_0 \alpha_M$ .

До точки эквивалентности, с учетом стехиометрии реакции

$$[M] = \alpha_M \frac{V_0 c_0 - V_Y c_Y}{V_0 + V_Y} \quad (40)$$

В точке эквивалентности, концентрация образующегося комплекса равна начальной концентрации титранта и равна концентрации определяемого иона, а с учетом разбавления:

$$[MY] = \frac{V_0 c_0}{V_0 + V_Y} \quad (41)$$

Тогда для условной константы устойчивости запишем:

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{c_M c_Y} = \frac{[MY] \alpha_M^2}{[M]^2} \quad (42)$$

$$[M] = \alpha_M \sqrt{\frac{c_0 V_0}{(V_0 + V_Y) \beta'_{MY}}} \quad (43)$$

После точки эквивалентности:

$$[M] = \frac{c_0 \alpha_M V_0}{\beta'_{MY} c_Y (V_Y - V_{Y_{т.э.}})} \quad (44)$$

Кривая титрования может быть только восходящей. На величину скачка влияет константа устойчивости комплекса: чем устойчивее образующийся комплекс, тем больше величина скачка (ограничение  $\beta_{MY} > 10^8$ ). Тем не менее, можно, варьируя pH раствора, изменить условную константу устойчивости. Например, ионы кальция нельзя оттитровать при  $pH < 7$ , зато можно оттитровать при  $pH > 8$ .

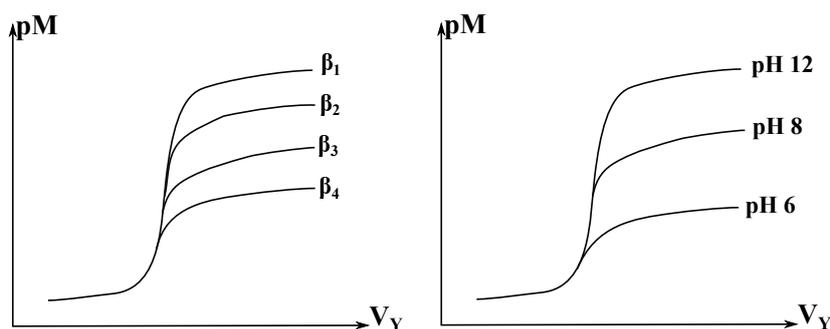


Рис. 6. Зависимость величины скачка на кривой титрования от величины константы устойчивости комплекса  $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$  и от pH раствора

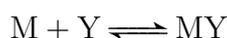
Селективно можно определить один ион в присутствии другого при условии  $\Delta \lg \beta \geq 4$ .

Конечную точку титрования определяют с помощью металлохромных индикаторов - сложных органических реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексы с ионами определяемых металлов (например, эриохром черный Т).

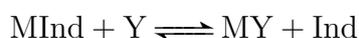
К анализируемому раствору добавляют на кончике шпателя индикатор. Образующийся комплекс  $MInd$  обеспечивает окраску раствора.



Далее полученный раствор титруют. При этом свободный ион металла переходит в комплексонат:



После того, как весь свободный ион перейдет в комплекс, ЭДТА будет вытеснять индикатор из комплекса  $MInd$ .



Раствор при этом обесцвечивается, что свидетельствует о достижении конечной точки титрования. Константа устойчивости комплекса металл-индикатор должна быть минимум на 10 порядков меньше, чем константа устойчивости комплексоната. Этот диапазон по аналогии с кислотно-основным титрованием обуславливает интервал перехода окраски индикатора.  $pM = lg\beta'_{MInd} \pm 1$ .

Индикаторная погрешность титрования:

$$ПТ = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{c_M \beta'_{MY}}} \quad (45)$$

Применение комплексонометрического титрования:

*Прямое титрование.* Определение ионов кальция и магния при совместном присутствии (определение жесткости воды). Константы устойчивости комплексов кальция и магния с ЭДТА отличаются всего на 2 порядка, поэтому прямым титрованием их нельзя разделить оттитровать. Поступают следующим образом: при рН 10 определяют сумму ионов кальция и магния. Далее, в другой аликвоте достигают рН 12, при этом магний осаждается в виде гидроксида, а оставшийся кальций оттитровывают.

*Обратное титрование.* Определение алюминия или хрома в водном растворе. Алюминий образует инертные комплексы, поэтому для замещения молекул воды в комплексе  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  используют обратное титрование. Сначала добавляют избыток ЭДТА и нагревают раствор, при этом весь алюминий связывается в комплексонат. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором сульфата меди.

*Косвенное титрование.* Можно комплексонометрически определить анионы. Например, сульфат-анион осаждают в виде сульфата свинца, избыточный свинец оттитровывают ЭДТА.

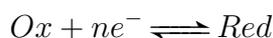
## Лекция 7.

# Окислительно-восстановительные реакции

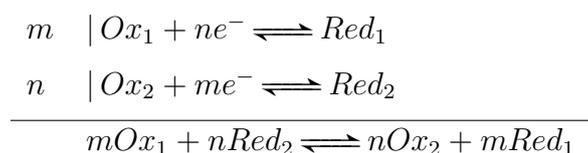
## Окислительно-восстановительный потенциал

**Определение 1.** Окислительно-восстановительный процесс осуществляется с переносом электронов от одного реагирующего вещества (восстановитель) к другому (окислитель), сопровождается изменением степеней окисления этих веществ.

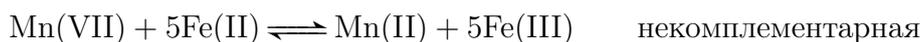
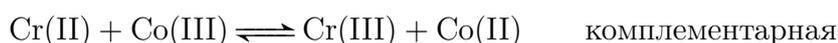
В общем виде окислительно-восстановительный процесс записывают с помощью полуреакций.



По аналогии с кислотно-основным равновесием не может протекать только 1 полуреакция, необходимо наличие двух сопряженных окислительно-восстановительных пар.



По числу переносимых электронов окислительно-восстановительные реакции классифицируют на *комплементарные* (в обеих полуреакциях переносится одинаковое количество электронов) и *некомплементарные* (в обеих полуреакциях переносится разное число электронов).



Количественной мерой протекания окислительно-восстановительных полуреакций является окислительно-восстановительный потенциал полуреакции  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  и записывается  $E_{Ox/Red}^0$ .

**Определение 2.** Потенциал – это энергия, которая необходима для переноса электрона из бесконечности в данную точку пространства. Понятно, что такую величину измерить невозможно, поэтому измеряют разность потенциалов двух окислительно-восстановительных пар (редокс-пар).



Эту реакцию можно проводить, когда сопряженные пары разделены в пространстве при помощи **электрохимической ячейки**. Она состоит из двух сосудов: в одном сосуде находится раствор сульфата цинка, в него опущена цинковая пластинка, другой сосуд заполнен раствором сульфата меди, в этот электролит опущена медная пластинка. Между собой они соединены металлическим проводником, в

которой включен прибор фиксирующий силу тока (гальванометр) и, кроме того, замыкает электрическую цепь солевой мостик, обладающий ионной проводимостью. В этой системе протекают 2 сопряженные окислительно-восстановительные полуреакции: цинк в первом сосуде на цинковой пластинке окисляется до  $Zn^{2+}$  и переходит в электролит, в другом сосуде  $Cu^{2+}$  из электролита наоборот выделяется на пластинке в виде  $Cu^0$ . Возможность протекания этой реакции обусловлена значениями окислительно-восстановительных потенциалов. В данном случае потенциал левой части электрохимической ячейки отрицательный, что говорит о том, что протекает реакция, обратная  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$ , то есть происходит окисление цинка. Потенциал правой части - положительный, что свидетельствует о том, что происходит восстановление двухвалентной меди и высаживание  $Cu^0$  на медную пластинку. Обе пластинки называются электродами. Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**. Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**. Ячейка может функционировать в режиме **гальванического элемента**, в этом случае протекают только самопроизвольные процессы, и гальванометр фиксирует величину тока, которая наблюдается в цепи. Если приложить напряжение (искусственно создать разность потенциалов), то станут возможными вынужденные обратные процессы, и ячейка будет работать в режиме **электролитической ячейки**.

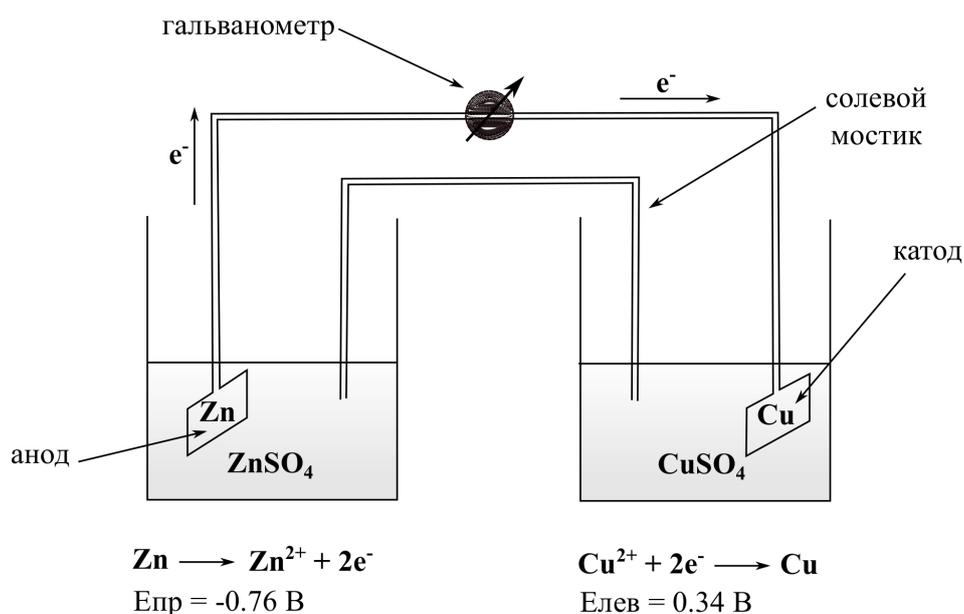
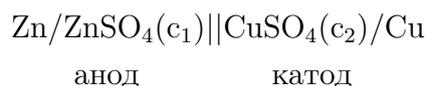


Рис. 7. Электрохимическая ячейка

Электрохимическую ячейку общепринято записывать в следующем виде:



Потенциал электрохимической ячейки определяется разностью потенциалов катода и анода.

$$E_{ячейки} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ В}$$

Катод, как правило, служит **индикаторным электродом**. Его потенциал измеряют относительно анода – **электрода сравнения**.

Электрод сравнения должен удовлетворять следующим требованиям:

- Электрод сравнения должен иметь простую конструкцию, чтобы его было удобно использовать в электрохимических ячейках
- Электрохимический процесс на электроде сравнения должен быть обратимым
- Потенциал электрода сравнения должен быть воспроизводимым

В химическом анализе в качестве стандарта используют **стандартный водородный электрод (СВЭ)**, который удовлетворяет всем вышперечисленным требованиям и потенциал которого условно принят за 0.0 В при любой температуре. Относительно СВЭ измеряют любые другие потенциалы. СВЭ представляет собой стеклянную трубку, заполненную раствором соляной кислоты с активностью ионов водорода  $a_{H^+} = 1$  М. В раствор опущена платиновая проволока, на конце которой находится платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью. В эту трубку под давлением в одну атмосферу пропускают водород. На пластинке, покрытой платиновой чернью, протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция. Если водородный электрод проявляет свойства анода, то молекулярный водород, который сформировался на этой пластинке, окисляется до протона. Если же электрод выполняет роль катода, то наоборот, протоны восстанавливаются до молекулярного водорода.

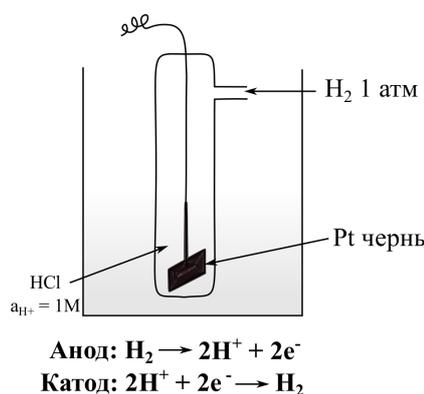


Рис. 8. Стандартный водородный электрод

## Уравнение Нернста

Уравнение Нернста для полуреакции  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (46)$$

$R$  - молярная газовая постоянная  $R = 8.314 \frac{Дж}{К \cdot моль}$ ;

$T$  - абсолютная температура;

$n$  - число электронов;

$F$  - число Фарадея  $F = 96485$  Кл/моль;

$E_{Ox/Red}$  - равновесный электродный потенциал, характеризует окислительно-восстановительную способность определенной сопряженной пары окислитель-восстановитель в равновесных условиях;

$E_{Ox/Red}^0$  - стандартный электродный потенциал полуреакции, измеряемый при

$a_{Ox} = a_{Red} = 1$  М. Зависит от температуры, давления, природы растворителя. Важно отметить, что под знаком логарифма не активности окислителя и восстановителя (поскольку это разные соединения), а окисленные и восстановленные формы одного соединения. При 25°C уравнение преобразуется к более простому виду.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (47)$$

На практике удобно перейти от активностей к концентрациям, это можно сделать из соотношений (Лекция 2):

$$a_{Ox} = \alpha_{Ox} \gamma_{Ox} C_{Ox} \quad a_{Red} = \alpha_{Red} \gamma_{Red} C_{Red} \quad (48)$$

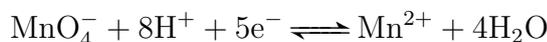
и вместо стандартного электродного потенциала использовать формальный электродный потенциал  $E'_{Ox/Red}$ :

$$E_{Ox/Red} = E'_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (49)$$

$$E'_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox} \gamma_{Ox}}{\alpha_{Red} \gamma_{Red}} \quad (50)$$

Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности и мольные доли, а, значит, изменяется при наличии/отсутствии электростатических взаимодействий и наличии/отсутствии побочных реакций. Рассмотрим наиболее распространенные случаи влияния конкурирующих процессов.

### 1. рН среды.

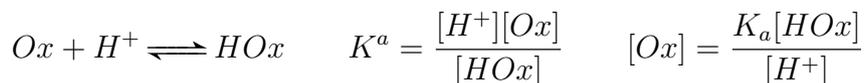


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E'_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{5} \cdot 8\text{pH}$$

Помимо этого окисленная и восстановленная формы могут явно принимать участие в кислотно-основных равновесиях, например, окислитель  $Ox$ , может обратимо присоединять протон с образованием кислоты  $HOx$  с константой кислотности:



Теперь подставим выражение для  $[Ox]$  в уравнение Нернста.

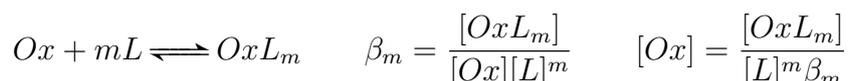
$$E_{HOx/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{K_a [HOx]}{[\text{H}^+][Red]} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg K_a + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[HOx]}{[Red]}$$

Если активности (концентрации) всех участников равны 1М, то получим выражение для нового стандартного электродного потенциала:

$$E_{HOx/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg K_a \quad (51)$$

$$E_{HOx/Red}^{\prime 0} = E_{HOx/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \text{pH} \quad (52)$$

**2. Реакции комплексообразования.** Предположим, окисленная форма вступает в конкурирующую реакцию комплексообразования.



Теперь подставим выражение для  $[Ox]$  в уравнение Нернста.

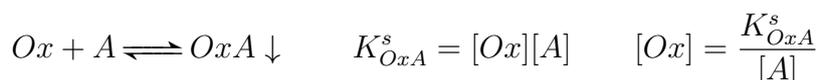
$$E_{OxL_m/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[OxL_m]}{[L]^m \beta_m [Red]} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[OxL_m]}{[Red]}$$

Если активности (концентрации) всех участников равны 1М, то получим выражение для нового стандартного электродного потенциала:

$$E_{OxL_m/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} \quad (53)$$

$$E_{OxL_m/Red}^{\prime 0} = E_{OxL_m/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m} \quad (54)$$

**3. Образование малорастворимых соединений.** Предположим, окисленная форма вступает в конкурирующую реакцию образования малорастворимого соединения.



Теперь подставим выражение для  $[Ox]$  в уравнение Нернста.

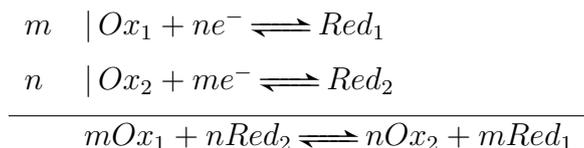
$$E_{OxA/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{K_{OxA}^s}{[A][Red]} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg K_{OxA}^s + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[A]} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[Red]}$$

Если активности (концентрации) всех участников равны 1М, то получим выражение для нового стандартного электродного потенциала:

$$E_{OxA/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg K_{OxA}^s \quad (55)$$

$$E_{OxA/Red}^{\prime 0} = E_{OxA/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[A]} \quad (56)$$

Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций



Уравнения Нернста для этих полуреакций с учетом коэффициентов:

$$\begin{aligned} E_{Ox1/Red1} &= E_{Ox1/Red1}^0 + \frac{0.059}{mn} \lg \frac{a_{Ox1}^m}{a_{Red1}^m} \\ E_{Ox2/Red2} &= E_{Ox2/Red2}^0 + \frac{0.059}{mn} \lg \frac{a_{Ox2}^n}{a_{Red2}^n} \end{aligned}$$

В момент равновесия  $E_{Ox1/Red1} = E_{Ox2/Red2}$ . Тогда:

$$E_{Ox1/Red1}^0 - E_{Ox2/Red2}^0 = \frac{0.059}{mn} \lg \frac{a_{Red1}^m a_{Ox2}^n}{a_{Ox1}^m a_{Red2}^n} = \frac{0.059}{mn} \lg K^0$$

Если перейти к формальным электродным потенциалам, то получим условную константу равновесия:

$$\lg K' = \frac{(E_{Ox1/Red1}^0 - E_{Ox2/Red2}^0)mn}{0.059}$$

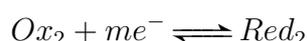
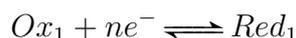
Отсюда понятно, если  $\Delta E^0 > 0$ , то реакция протекает слева направо, если  $\Delta E^0 < 0$  - то справа налево.

## Лекция 8. Окислительно-восстановительное титрование

### Построение кривой титрования

Кривые титрования строятся в координатах окислительно-восстановительный потенциал  $E_{Ox/Red}$  - степень оттитрованности  $f$  или объем титранта  $V$ .

В каждый момент титрования одновременно протекают две окислительно-восстановительные полуреакции.



При этом с добавлением каждой капли титранта устанавливается равновесие и  $E_1 = E_2$ . Поэтому не важно, по какой из этих полуреакций рассчитывать окислительно-восстановительный потенциал. Договоримся, что титруемое вещество –  $Red_1$  и до точки эквивалентности будем рассчитывать потенциал системы по нему, а титрант –  $Ox_2$  и после точки эквивалентности будем рассчитывать потенциал системы по нему.

Концентрации в уравнении Нернста целесообразно выражать через степени оттитрованности. До точки эквивалентности (концентрация окисленной формы  $Ox_1$  пропорциональна степени оттитрованности  $f$ , а концентрация восстановленной формы пропорциональна  $Red_1$   $1 - f$ ):

$$E_1 = E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{f}{1-f} \quad (57)$$

После точки эквивалентности (концентрация окисленной формы  $Ox_2$  пропорциональна  $f - 1$ , концентрация восстановленной формы  $Red_2$  неизменна (после точки титрования ее количество не увеличивается), пропорциональна 1:

$$E_2 = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{0.059}{m} \lg(f - 1) \quad (58)$$

Для определения потенциала в точке эквивалентности выпишем уравнения Нернста для двух полуреакций в виде:

$$nE_T = nE_1^0 + 0.059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad (59)$$

$$mE_T = mE_2^0 + 0.059 \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (60)$$

Сложим уравнения:

$$(n + m)E_T = nE_1^0 + mE_2^0 + 0.059 \lg \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]} \quad (61)$$

Поскольку в точке эквивалентности окисленные и восстановленные формы для двух полуреакций находятся в стехиометрических соотношениях, то отношение произведений концентраций под знаком логарифма равно 1.

$$E_T = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m} \quad (62)$$

Потенциал до начала титрования не рассчитывают. Например, если титруемое вещество – Fe(II), а титрант – Ce(IV) и он не добавлен, то концентрация сопряженной формы Fe(III), во-первых, мала, во-вторых, определяется побочным окислительно-восстановительным процессом окисления Fe(II) кислородом воздуха, потенциал которого не имеет отношения к рассматриваемой системе.

Кривые титрования симметричны относительно точки эквивалентности для элементарных реакций (в обеих полуреакциях переносится одинаковое количество электронов) и несимметричны относительно точки эквивалентности для неэлементарных реакций (в обеих полуреакциях переносится разное количество электронов).

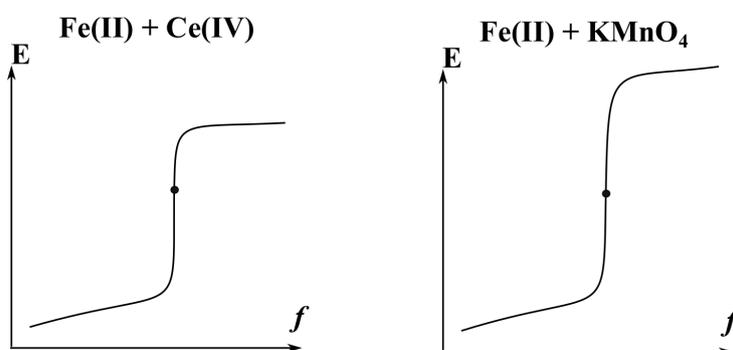


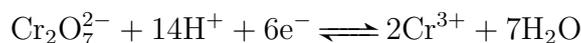
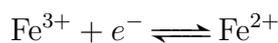
Рис. 9. Симметрия кривой титрования

### Факторы, влияющие на величину скачка

Из формул 57 и 58 следует, что величина скачка определяется разностью потенциалов двух окислительно-восстановительных пар (если быть точнее, то это разность потенциалов, рассчитанная при  $f$  0.999 и 1.001).

На величину скачка на кривой титрования незначительное влияние оказывают температура и ионная сила раствора.

Концентрации реагирующих веществ в большинстве случаев никак не сказываются на величине скачка на кривой титрования, поскольку реальный окислительно-восстановительный потенциал определяет не концентрация вещества, а отношение концентраций окисленной и восстановленной форм. При разбавлении это соотношение не меняется, отсюда вывод: разбавление реагирующих веществ никак не сказывается на величине скачка на кривой титрования. Из этого правила есть исключение, и оно относится к полиядерным частицам. Рассмотрим в качестве примера титрование Fe<sup>2+</sup> бихроматом.



В точке эквивалентности:

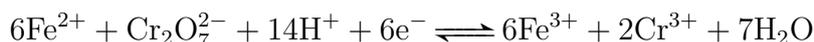
$$E_T = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$6E_T = 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Просуммируем оба уравнения:

$$7E_T = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}]}$$

Для суммарного уравнения:



в момент равновесия  $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$  и  $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ . Отсюда:

$$E_T = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0}{7} + \frac{0.059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Аналогичная запись возможна и через формальные потенциалы:

$$E_T = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0}{7} + \frac{0.059}{7} \lg \frac{1}{2[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Наиболее существенное влияние на величину скачка на кривой титрования оказывают побочные реакции.

1) **pH среды.** Если протоны участвуют в переносе электронов, то они в явном виде фигурируют в уравнении Нернста. Следовательно, изменение pH приведет к изменению реальных потенциалов, что отразится на величине скачка на кривой титрования.

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 - 14 \cdot \frac{0.059}{6} \text{pH}$$

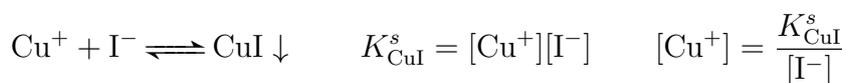
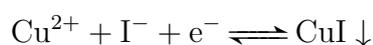
2) **Реакции комплексообразования.** Снова обратимся к примеру с титриметрическим определением железа с использованием бихромата. Если в среду помещают дигидрофосфат анион, то он образует комплексное соединение с ионом  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

В этом случае (см. лекция 7) константа устойчивости комплексного соединения в явном виде входит в выражение для потенциала.

$$E_{[\text{FeH}_2\text{PO}_4]^-/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \lg \beta$$

В этом примере потенциал до точки эквивалентности снижается, что приведет к увеличению величины скачка на кривой титрования.

3) **Образование малорастворимых соединений** на примере образования нерастворимого йодида меди при восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии  $\text{I}^-$ . Если рассмотреть стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.16\text{В}$ ,  $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0.54\text{В}$ , то  $\Delta E = 0.16 - 0.54 < 0$  и окислительно-восстановительная реакция невозможна. Но нужно также учитывать образование малорастворимых соединений и обратиться к реальным потенциалам.



Формальный потенциал системы с осадком будет выражаться с учетом константы растворимости йодида меди:

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0.059 \lg \frac{1}{K_{\text{CuI}}^s} + 0.059 \lg [\text{I}^-]$$

При концентрации йодид-аниона  $[\text{I}^-] = 0.1\text{М}$   $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}}^0 = 0.81\text{В}$  и  $\Delta E = 0.81 - 0.54 > 0$  окислительно-восстановительная реакция становится возможной.

Необходимая разность потенциалов для визуального определения веществ с минимальной погрешностью по реакции с переходом 1 электрона составляет 0.4В, а для реакций с переходом 2ух электронов - 0.25В.

Индивидуальное определение веществ в смеси возможно при  $\Delta E$  редокс пар больше или равном 0.2В. Например, перманганатометрическое титрование раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , возможно, поскольку  $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = -0.09\text{В}$  и  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{В}$ . При этом первый скачок титрования будет отвечать окислению  $\text{Ti}^{3+}$ , а второй - окислению  $\text{Fe}^{2+}$ .

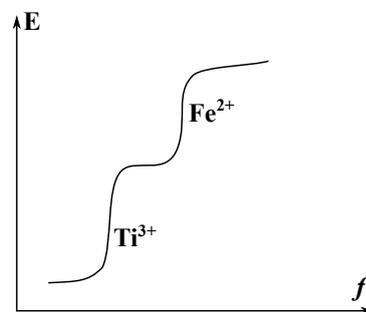


Рис. 10. титрование смеси  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$

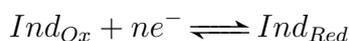
## Способы фиксирования точки эквивалентности

1) **Безиндикаторный**. Пример: перманганатометрия. До точки эквивалентности каждая капля титранта, добавленная в раствор  $\text{Fe}^{2+}$ , дает слабую розовую

окраску раствора, которая тут же исчезает, и раствор обесцвечивается. При достижении точки эквивалентности перманганат калия перестает восстанавливаться, и следующая капля после точки эквивалентности даст устойчивую розовую окраску.

2) **Специфические индикаторы.** Пример: крахмал в йодометрии. Крахмал с йодом образует йод-крахмальный комплекс фиолетового цвета. Тиоционат-анионы дают с ионом  $Fe^{3+}$  интенсивную красную окраску. При титровании  $Fe^{3+}$  восстановителями в присутствии тиоционат-анионов конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски комплекса.

3) **Окислительно-восстановительные индикаторы.** Органические соединения, изменяющие свою окраску в зависимости от потенциала раствора. Здесь помимо окислительно-восстановительной реакции, протекающей между титруемым веществом и титрантом, протекает еще окислительно-восстановительная реакция с участием индикатора. Визуальное фиксирование конечной точки титрования возможно, когда концентрация одной формы индикатора в 10 раз больше концентрации другой формы. Тогда запись уравнения Нернста для полуреакции с участием окисленной и восстановленной форм индикатора



$$E = E_{Ind}^0 \pm \frac{0.059}{n}$$

**Примеры окислительно-восстановительных индикаторов.** Дифениламин способен окисляться до бензидина. Последующее окисление приводит к образованию фиолетовой формы бензидина, окраска которого обусловлена длинной системой сопряженных связей.

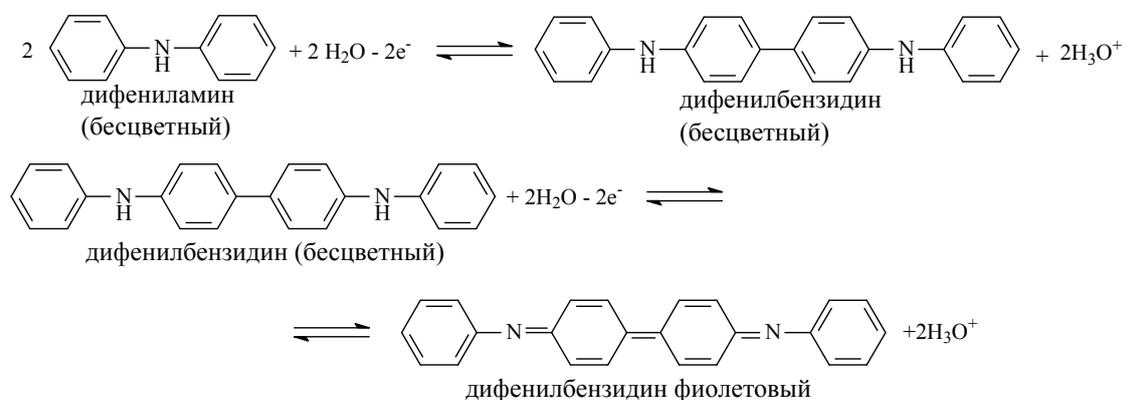


Рис. 11. Индикатор дифениламин

Комплекс фенантролина с двухвалентным железом имеет красную окраску. Окисление железа до трехвалентного изменяет окраску комплекса на синюю. Такой индикатор называется ферроином.

Заканчивая обсуждения индикаторов, рассмотрим индикаторные погрешности для случая титруемое вещество –  $Red_1$  восстановитель, титрант –  $Ox_2$  окислитель. Если раствор недотитрован, то индикаторная погрешность имеет знак минус и по

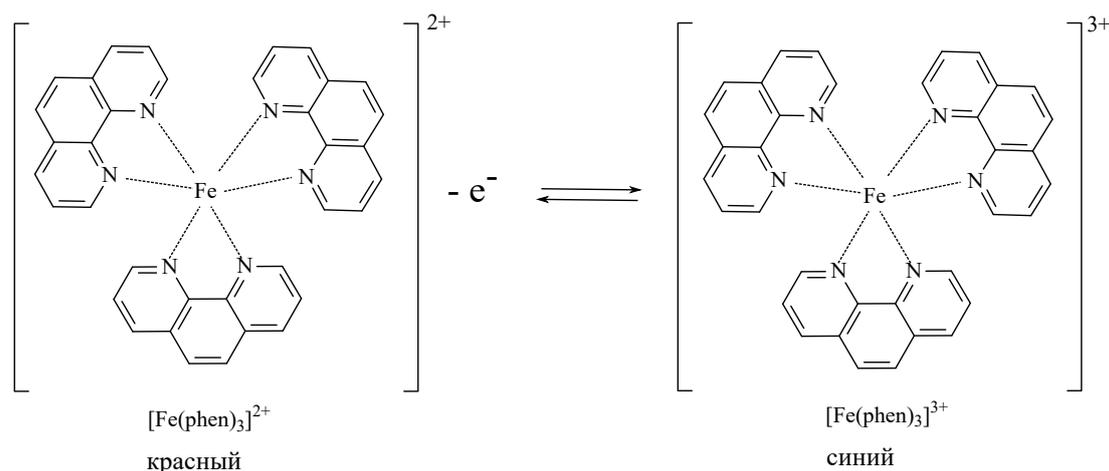


Рис. 12. Индикатор ферроин

формуле

$$E'_{Ind} = E'_{Ox_1/Red_1} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{f}{1-f} \quad (63)$$

вычисляется  $1 - f$ .

Если раствор перетитрован, то индикаторная погрешность имеет знак плюс и по формуле

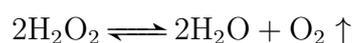
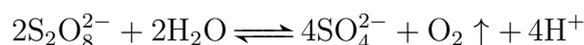
$$E'_{Ind} = E'_{Ox_2/Red_2} + \frac{0.059}{n} \lg (f - 1) \quad (64)$$

вычисляется  $f - 1$ .

## Применение окислительно-восстановительных реакций

**Подготовка пробы к анализу.** В природных объектах одни и те же ионы присутствуют в разных формах окисления. Например, Fe(II) всегда сосуществует с Fe(III). До начала определения аналит переводят в одну степень окисления. Для этого используют вспомогательные реагенты, которые количественно переводят все формы одного компонента в нужную степень окисления. Такой реагент всегда берется в избытке, при этом избыток должен легко удаляться и не мешать дальнейшему анализу.

Из окислителей используют висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$ , диоксид свинца  $\text{PbO}_2$ , персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Избытки персульфата аммония и пероксида водорода разрушаются при нагревании.

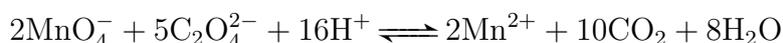


Из восстановителей используют металлы Zn, Al, Cd, Pb, Ni, Ag и редуكتورы - колонки, заполненные порошком или гранулами (редуكتور Джонса - амальгамированный цинк, редуктор Вальдена  $\text{Ag} + \text{HCl}$ ). Также используют хлорид олова, сероводород.

**Перманганатометрия.** В качестве титранта используют вторичный стандарт - перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . Его стандартизируют следующими первичными стандартами: дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , особо чистое металлическое железо. В большинстве случаев перманганатометрическое определение проводят в сильноокислых средах, где перманганат-анион ведет себя как очень сильный окислитель и принимает 5 электронов. В слабоокислых и нейтральных средах перманганат-анион принимает только 3 электрона:

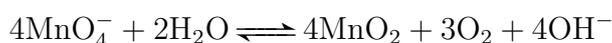


Уравнение стандартизации перманганата калия:

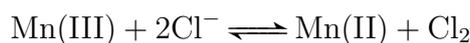


Конечная точка титрования фиксируется по появлению исчезающей розовой окраски титранта ( $\text{KMnO}_4$ ).

Из недостатков метода следует отметить неустойчивость растворов перманганата калия, под действием влаги воздуха: он медленно восстанавливается до оксида марганца (IV).



В процессе восстановления марганец не одновременно переходит из степени окисления +7 в степень окисления +2, это процесс ступенчатый. При этом промежуточно образовавшийся  $\text{Mn(III)}$  очень реакционноспособен, может окислить, например, хлорид-ионы.



Таким образом, ступенчатость процесса восстановления перманганата и наличие примесей нарушают стехиометрию окислительно-восстановительных реакций.

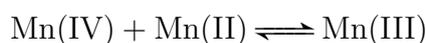
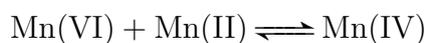
Для предотвращения нежелательных побочных процессов используют смесь Рейнгадта-Циммермана ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  служит для создания кислой среды.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  служит для связывания ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которые окрашивают раствор в желтый цвет, в бесцветные комплексы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$  (этот процесс носит название маскирование). Более того, связывание в комплекс ионов  $\text{Fe(III)}$  снижает потенциал пары  $\text{Fe(III)-Fe(II)}$ , следовательно, разность потенциалов, для окислителя (перманганата) и восстановителя (железа(II)) увеличивается, что приводит увеличению скачка на кривой титрования. Реакционноспособный  $\text{Mn(III)}$  также связывается в фосфатный комплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ , в таком закомплексованном виде он уже является более слабым окислителем (его окислительно-восстановительный потенциал меньше) и побочных реакций с ним не происходит.

Сульфат марганца служит для снижения окислительно-восстановительного потенциала пары Mn(III)/Mn(II) за счет увеличения концентрации восстановленной формы. Также сульфат марганца является катализатором процесса окисления.

Когда титруют с использованием перманганата (перманганат в бюретке), как было сказано выше, перманганат-анион ступенчато восстанавливается до Mn(II). Это медленный процесс, и розовая окраска раствора при добавлении следующей капли перманганата из бюретки исчезает не сразу.

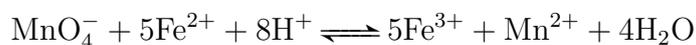


Как только образовалось некоторое количество Mn(II), скорость реакции (которая определяется скоростью самой медленной стадии многоступенчатого процесса) заметно ускоряется. Это обусловлено тем, что Mn(II) играет роль катализатора и по реакциям диспропорционирования позволяет перевести формы Mn(VI) и Mn(IV) в реакционноспособную форму Mn(III):



Этот процесс носит название **автокатализ**. Но ион Mn(II) можно ввести изначально, для этого и служит сульфат марганца в смеси Рейнгардта-Циммермана.

Помимо автокаталитических процессов при окислительно-восстановительном титровании могут наблюдаться **индуцированные процессы**. Например, в перманганатометрическом определении железа (II) в среде соляной кислоты основная реакция



индуцирует (вызывает) не протекающую в разбавленных растворах побочную реакцию окисления хлорид-анионов. Здесь ион Fe<sup>2+</sup> играет роль индуктора, и в отличие от катализатора, он расходуется, а не возвращается в неизменном виде. Механизм запуска побочной реакции следующий: в ходе восстановления Fe<sup>2+</sup> перманганат-анион переходит в промежуточную, реакционноспособную форму Mn(III), которая и обуславливает побочный окислительно-восстановительный процесс. Индуцированная реакция подавляется при использовании смеси Рейнгардта-Циммермана.

Перманганатометрия - один из лучших методов количественного определения железа в различных объектах (прямое титрование).

Можно определять также Sn, Sb, Pb, V, U, Mo, Nb, Ti после предварительного восстановления (поскольку после растворения образца руды или сплава все металлы изначально оказываются в окисленной форме), например, добавлением избытка восстановителя - оксалата натрия. Все ионы переходят в восстановленную форму, а избыток оксалата оттитровывают перманганатом (обратное титрование).

В пищевой промышленности перманганатометрию используют для определения нитрит-ионов (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). При этом добавляют избыток перманганата, который переводит нитрит-ионы в нитрат-ионы. Избыточное количество перманганата далее оттитровывают оксалатом или солью Мора (обратное титрование).

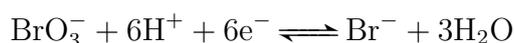
Обратным титрованием также можно оттитровать ионы, дающие нерастворимые осадки с оксалатом. Это Ca, Zn, Cd, Ni, Co, Pb. К раствору добавляют оксалат натрия, определяемые ионы осаждаются в виде оксалатов, избыточное количество оксалата оттитровывается перманганатом (обратное титрование).

**Дихроматометрия.**  $K_2Cr_2O_7$  - первичный стандарт.  $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1.33B$ .

Индикаторы: дифениламин, дифениламинсульфоокислота, фенилантраниловая кислота.

Прямым титрованием определяют Fe(II), U(IV). Обратным титрованием определяют  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MnO_4^-$  добавлением избытка Fe(II). Избыток железа оттитровывают  $K_2Cr_2O_7$ .

**Броматометрия.**  $KBrO_3$  - первичный стандарт.



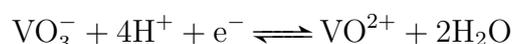
При добавлении 1 избыточной капли происходит следующая реакция:



образуется молекулярный бром, который визуалью плохо фиксируется. Используют индикатор метиловый оранжевый (Лекция 4), который необратимо окисляется и обесцвечивается даже в очень разбавленных растворах брома.

Прямым титрованием определяют восстановленные формы Sn(II), Sb(III), As(III) и др.

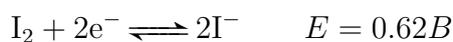
**Ванадатометрия.** Титрант  $NH_4VO_3$  в 3M серной кислоте. Является вторичным стандартным раствором. При его восстановлении протекает полуреакция:



Стандартизируют как в перманганатометрии по оксалату. Либо добавляют к раствору  $NH_4VO_3$  избыток Fe(II), избыток затем оттитровывают дихроматом калия.

По методу ванадатометрии определяют Fe(II), Mo(V),  $UO_2^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ .

### Йодометрия, Йодиметрия

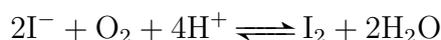


$E = 0.54B$  - хорошее значение находится примерно в середине таблиц окислительно-восстановительных потенциалов. Это значит, что йодометрически можно определять и окислители ( $E > 0.54$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ), и восстановители ( $E < 0.54$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ).

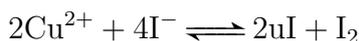
Йодиметрия. Титрантом является йод при pH 8. При pH > 8 йод диспропорционирует на йодид и гипоиодит, что приводит к получению неправильных результатов.



В кислой области рН (особенно рН < 4) происходит побочная реакция окисления йодид-аниона кислородом воздуха, что также дает неверные результаты при титровании.



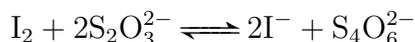
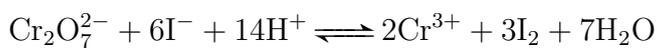
Йодометрия. Используют заместительное титрование, поскольку реакция окисления йодида протекает медленно. К раствору, содержащему катионы меди, добавляют избыток йодида. При этом образуется молекулярный йод в строго стехиометрических количествах.



Выделившийся йод дальше оттитровывают тиосульфатом натрия (реакция восстановления йода до йодида протекает быстро).



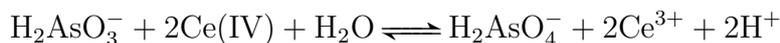
Тиосульфат стандартизуют по дихромату калия. При этом также используют заместительное титрование, поскольку тиосульфат и дихромат калия реагируют между собой нестехиометрично. К раствору дихромата добавляют избыток йодида, в строго стехиометрических количествах образуется молекулярный йод, по которому определяют концентрацию раствора тиосульфата.



Индикатором в йодометрическом титровании служит крахмал. Его добавляют вблизи точки эквивалентности. Если его добавить заранее, то комплекс крахмала с избытком йода будет настолько прочным, что неизбежно возникнет перерасход тиосульфата натрия.

Йодометрия является одним из самых точных методов в титриметрии и позволяет определять окислители с высокой точностью.

Заканчивая обсуждение окислительно-восстановительного титрования, следует отметить, что скорость реакции и константа равновесия никак между собой не связаны. Например, для реакции



константа равновесия составляет  $10^{28}$ . Но сама реакция протекает очень медленно, и без катализатора равновесие ( $\text{OsO}_4$ ) равновесие устанавливается несколько часов.

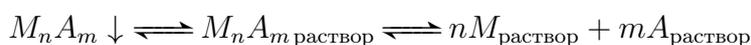
Скорость реакции зависит от температуры, концентраций реагирующих веществ, катализатора.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

## Лекция 9. Равновесие в системе осадок-раствор. Образование осадков

### Равновесие осадок-раствор

Рассмотрим следующее равновесие, описывающее систему осадок-раствор:



Этот процесс характеризуется константой, называемой термодинамическим произведением растворимостей.

$$K_s^0 = a_M^n a_A^m \quad (65)$$

Эту константу (табличная величина) следует использовать при условии отсутствия электростатических взаимодействий и побочных реакций. Для учета электростатических взаимодействий следует перейти к реальным концентрационным произведениям растворимостей:

$$K_s = [M]^n [A]^m \quad (66)$$

Для учета конкурирующих реакций следует перейти к условным концентрационным произведениям растворимостей:

$$K'_s = c_M^n c_A^m \quad (67)$$

Последнее уравнение, записанное в виде нестрогого неравенства, представляет собой условие выпадения осадка: осадок выпадает, если произведение общих концентраций ионов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, больше условного концентрационного произведения растворимости, то наблюдается осадок:

$$K'_s \geq c_M^n c_A^m \quad (68)$$

**Растворимость** – общая концентрация вещества в его насыщенном растворе. Если в 1 литр раствора перешло  $s$  моль  $M_n A_m$ , то  $c_M = ns$  моль/л, а  $c_A = ms$  моль/л. Тогда:

$$K'_{s M_n A_m} = (ns)^n (ms)^m \quad (69)$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{K'_{s M_n A_m}}{n^n m^m}} \quad (70)$$

Величину  $s$  называют растворимостью. В присутствии одноименного иона  $A$  с концентрацией  $c_A$  имеем:

$$K'_{s M_n A_m} = (ns)^n c_A^m \quad (71)$$

$$s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'}{c_A^m}} \quad (72)$$

В присутствии одноименного иона растворимость соединения снижается.

С ростом ионной силы коэффициенты активности  $\gamma_M$  и  $\gamma_A$  уменьшаются. Это означает, что увеличивается реальное произведение растворимостей:

$$K_{sM_nA_m} = \frac{K_{sM_nA_m}^0}{\gamma_M^n \gamma_A^m} \quad (73)$$

В присутствии солей, повышающих ионную силу и не содержащих одноименных с осадком ионов, растворимость увеличивается (*солевой эффект*).

Если катионы и анионы вступают в побочные реакции (протонирование аниона, комплексообразование с участием катиона и т.д.), то их мольные доли снижаются. Это приводит к увеличению условного концентрационного произведения растворимостей:

$$K'_{sM_nA_m} = \frac{K_{sM_nA_m}^0}{\gamma_M^n \gamma_A^m \alpha_M^n \alpha_A^m} \quad (74)$$

Таким образом, конкурирующие реакции для катионов и анионов сдвигают равновесие в сторону растворения осадков.

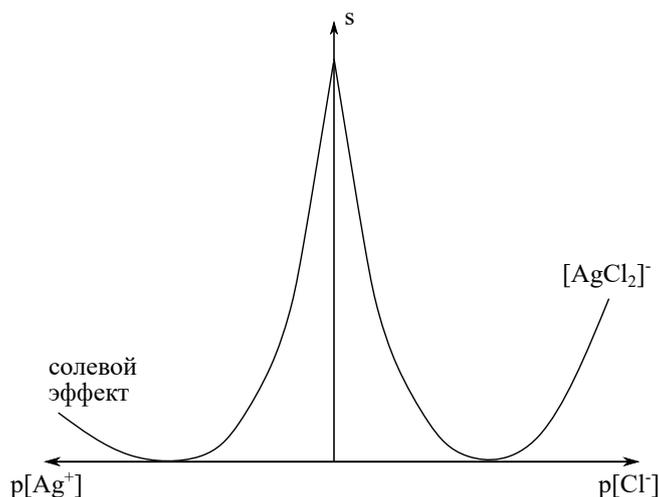


Рис. 13. Влияние одноименных ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  на растворимость хлорида серебра

Рисунок 13 иллюстрирует зависимость растворимости хлорида серебра от концентраций одноименных ионов. С ростом концентраций одноименных ионов растворимость сначала сильно уменьшается (влияние одноименных ионов), затем немного увеличивается в случае ионов  $Ag^+$  вследствие солевого эффекта и сильно увеличивается в случае ионов  $Cl^-$  вследствие побочной реакции образования комплекса  $[AgCl_2]^-$ .

## Гравиметрия

**Гравиметрия** - это количественные методы анализа, основанные на измерении массы определяемого вещества или вещества, содержащего определяемый компонент. Методы гравиметрии подразделяются на методы отгонки и методы осаждения.

**Методы отгонки.** Определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (например, кипячением или действием кислот). Методы отгонки делятся на прямые и косвенные.

Прямые методы: определяемый компонент отгоняют, поглощают или каким-либо способом конденсируют. Расчет ведут по изменению массы поглотителя (конденсатора).

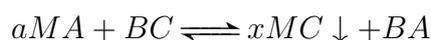
Косвенные методы: исходный образец взвешивают, отгоняют летучее вещество и снова взвешивают. Расчет ведут по изменению массы навески.

**Методы осаждения.** Аналитическим сигналом в методе осаждения является масса вещества известного состава, содержащего определяемый компонент. Определяемое вещество (твердое или газообразное) переводится в раствор. Вещество в растворе взаимодействует с *осадителем* и переходит в малорастворимое соединение – *осаждаемая форма*. Осаждаемую форму высушивают, прокалывают и получают вещество с постоянной массой – *гравиметрическая форма*. Пусть  $M$  – определяемый компонент.

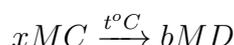
1. Растворение:



2. Получение осаждаемой формы:



3. Получение гравиметрической формы:

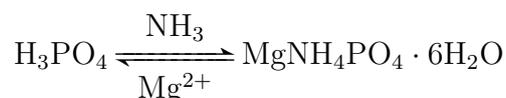


Пример: гравиметрическое определение фосфора в органических соединениях

1. Сжигание и растворение продуктов в соляной кислоте:



2. Получение осаждаемой формы:



3. Получение гравиметрической формы:



Условия подбирают так, чтобы  $a$  молям исходного вещества точно соответствовали  $b$  молям конечного продукта известного состава гравиметрической формы. Эти коэффициенты определяют **гравиметрический фактор**:

$$F = \frac{a \cdot M(\text{определяемый компонент})}{b \cdot M(\text{гравиметрическая форма})} \quad (75)$$

Если  $m_0$  – масса определяемого компонента, а  $m$  – масса гравиметрической формы, то они связаны между собой простым соотношением:

$$m_0 = mF \quad (76)$$

Если  $p$  – масса навески исходного образца, то массовая доля определяемого компонента в анализируемом образце:

$$\omega = \frac{m_0}{p} \cdot 100\% = \frac{mF}{p} \cdot 100\% \quad (77)$$

Если  $n$  – число измерений массы гравиметрической формы (доведение до постоянной массы), то погрешность гравиметрического анализа рассчитывается по формуле:

$$\text{погрешность} = \text{погрешность весов} \times \sqrt{\frac{1}{p^2} + \frac{F^2}{nm_0^2}} \quad (78)$$

Из этой формулы следует: желательны большие навески  $p$ , малые гравиметрические факторы  $F$ , большие массы определяемого компонента  $m_0$ , несколько измерений  $n$ . Определение малых содержаний (<1%) практически невозможно (низкая чувствительность).

**Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:**

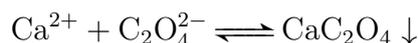
- Малая растворимость ( $s < 10^{-4}$  М)
- Селективное выделение определяемого компонента в виде осаждаемой формы
- Оптимальная структура и чистота осадка
- Осаждаемая форма должна легко переходить в гравиметрическую

**Требования, предъявляемые к гравиметрической форме:**

- Состав формы должен строго соответствовать химической формуле
- Химическая устойчивость
- Малый гравиметрический фактор

Оптимальны органические осадители с большой молекулярной массой. Это обеспечивает малый гравиметрический фактор.

**Пример.** Гравиметрическое определение ионов кальция. Ионы кальция осаждают в виде оксалата кальция.



При температуре 100-115°C получают  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при 200-400°C получают  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , при 400-600°C получают  $\text{CaCO}_3$ , при температуре свыше 800°C получают  $\text{CaO}$ . Гравиметрический фактор у оксида кальция очень высокий, поэтому лучше растворить его в серной кислоте, и использовать в качестве гравиметрической формы  $\text{CaSO}_4$ .

Отметим достоинства метода гравиметрии: метод безэталоный, поскольку результат получают непосредственно из измерений без каких-либо образцов сравнения. Метод относительно дешевый, универсальный и высокоточный в случае, если содержание определяемого компонента больше 1%.

## Образование осадков

При образовании осадка протекают два последовательных и в то же время конкурирующих процесса: *образование зародышевых кристаллов и рост кристаллов*. Скорости этих процессов определяют *дисперсность* будущего осадка.

Введем новую величину – относительное пересыщение  $P$ :

$$P = \frac{q - s}{s} \quad (79)$$

$q$  – концентрация растворенного вещества в некоторый момент времени.

Экспериментально определено, что скорость образования зародышевых кристаллов  $V = k_1 P^n$  ( $n = 4$ ), а скорость роста кристаллов  $V = k_2 P$ . При относительно малом пересыщении, как следует из рисунка 14, скорость роста кристаллов выше скорости образования зародышей. В этом случае осадок получается *кристаллическим*. При большом относительном пересыщении преимущественно образуются новые зародышевые кристаллы. Это приводит к выпадению *аморфного* осадка. Пограничная ситуация  $V_{\text{обр. зародышей}} \approx V_{\text{роста}}$  отвечает скрытокристаллическим осадкам.

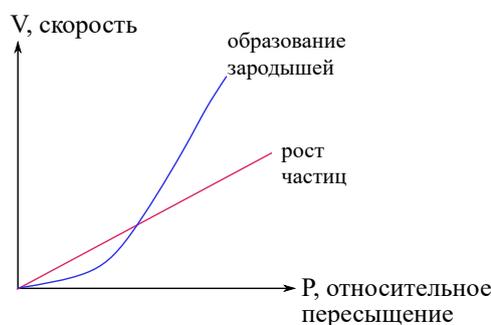
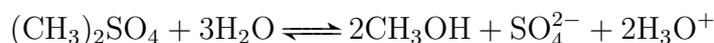
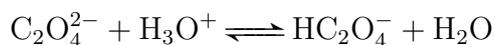
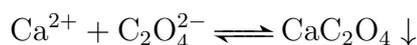


Рис. 14.

Кристаллические осадки удобны для гравиметрического анализа. Их удобно промывать и отфильтровывать, они всегда получаются чище, чем аморфные. Для получения кристаллических осадков следует проводить осаждение из разбавленных растворов осаждаемого вещества медленным добавлением осадителя. Для этого используют разные приемы. Например, по методу возникающих реагентов осадитель (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) медленно образуется в ходе гидролиза диметилсульфата  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ :



С другой стороны, повышением  $s$  можно добиться понижения  $P$ . Поэтому осаждение проводят из нагретых растворов, способствуют протеканию побочных реакций. Например, при осаждении оксалата кальция раствор можно немного подкислить:



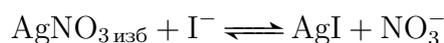
Еще один важный процесс, оказывающий существенное влияние на дисперсность осадков, – это *старение осадков*. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц (оствальдовское созревание) – повторное растворение мелких частиц и последующий их перенос к более крупным. При этом кристаллические осадки приобретают более совершенную структуру (положительное изменение), а аморфные осадки, наоборот, при созревании активно абсорбируют примеси из раствора.

Рассматривают также термическое старение осадков: совершенствование структуры осадков вследствие теплового движения частиц. При химическом старении может измениться состав осадка. Например, выпавший в осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с течением времени переходит в более совершенную кристаллическую структуру с потерей одной молекулы воды  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Также возможен переход из метастабильной формы в более устойчивую (например, формы  $\alpha, \beta\text{-NiS}$ ).

Особенность аморфных осадков заключается в том, что они образуются из *коллоидных систем*.

Дисперсные системы разделяют на *лиофильные* (частицы интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой, например, гели белков, глины, крахмала) и *лиофобные* (частицы не взаимодействуют с дисперсионной средой, например, коллоидное золото, коллоиды  $\text{AgI}$ ).

Рассмотрим следующую систему:



Частицы коллоидных систем имеют чрезвычайно высокую удельную поверхность. Более того, каждый ион на поверхности осадка имеет нескомпенсированный заряд (ион серебра внутри кристаллической структуры окружен шестью йодид-анионами, а на поверхности он будет окружен уже только пятью анионами). Нескомпенсированный заряд на поверхности частицы приводит к тому, что ионы из раствора адсорбируются на поверхности этой частицы. При этом, оказывается, что адсорбируются преимущественно те ионы, которые 1) входят в состав осадка (подобное адсорбируется к подобному); 2) находятся в избытке. В рассматриваемом примере это ионы серебра. Они образуют *адсорбционный слой или слой потенциалопределяющих ионов*.

Под действием электростатических сил к ионам серебра в адсорбционном слое притягиваются противоионы ( $\text{NO}_3^-$ ). Часть нитрат-анионов достаточно плотно локализована у адсорбционного слоя и образует с последним *плотный слой*. Частица с плотным слоем катионов и анионов (граница плотный слой/дисперсионная среда называется *плоскостью скольжения*) носит название коллоидной частицы и может свободно перемещаться в дисперсионной среде без изменения своего состава и структуры. При этом заряд частицы оказывается нескомпенсированным, ведь только часть противоионов  $\text{NO}_3^-$  перемещается вместе с частицей. Нескомпенсированный заряд не позволяет частице агрегироваться с другими такими же заряженными частицами. За счет этого коллоидные системы устойчивы.

Оставшаяся часть нитрат-анионов, которая слабо связана с частицей осадка, образует *диффузный слой*.

Адсорбционный слой, объединенный со слоем противоионов, называется *двойным электрическим слоем*. Частица, окруженная двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*.

В каждой точке системы разная концентрация разных зарядов и, как следствие, разный потенциал. Наиболее важен  $\zeta$  – потенциал на плоскости скольжения, поскольку этот потенциал может быть измерен экспериментально.

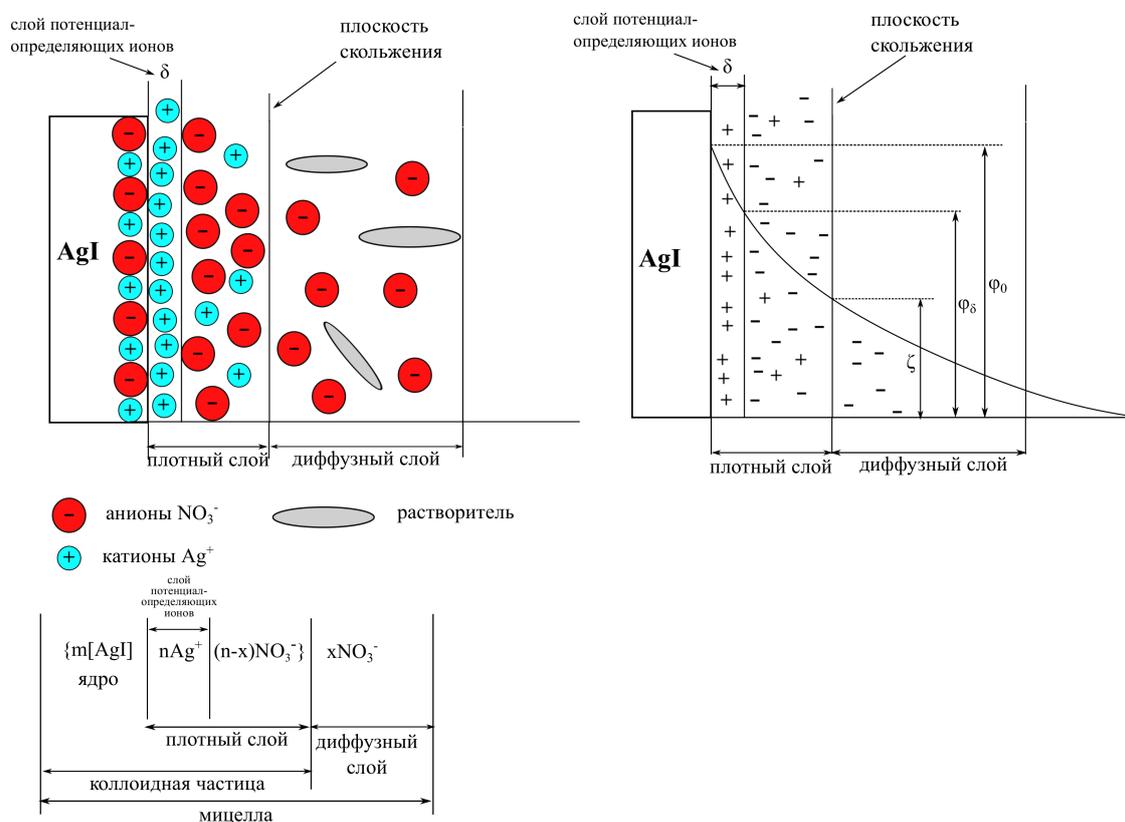


Рис. 15. Строение двойного электрического слоя

## Лекция 10. Образование осадков (продолжение)

### Коагуляция и пептизация

Коллоидные системы обладают агрегативной устойчивостью: поскольку все частицы несут одинаковый по знаку заряд, то за счет электростатических сил отталкивания они не слипаются. Пример из лекции 9: частицы  $\{AgI|Ag^+|NO_3^-\}$  несут положительный заряд, поскольку не все ионы  $NO_3^-$  компенсируют заряд потенциалопределяющих ионов  $Ag^+$ .

**Коагуляция** – переход от коллоидной системы к аморфному осадку. Коагуляции способствует введение в коллоидную систему электролита-коагулянта. В качестве коагулянта подходит любой электролит, но коагулирующее действие оказывают ионы электролита, заряд которых противоположен заряду коллоидной частицы. В качестве коагулянта нельзя использовать электролит, содержащий потенциалопределяющие ионы коллоидной частицы. Эти ионы (если их большой избыток) способны дополнительно скомпенсировать заряд коллоидной частицы, что приводит к разрушению двойного электрического слоя с последующей агрегацией частиц осадка.

**Порог коагуляции** – минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция. Порог коагуляции уменьшается с ростом заряда противоионов.

Коагуляции также способствует перемешивание и нагревание. Оба процесса увеличивают шанс на столкновение частиц, а также разрушают сольватную оболочку вокруг мицеллы. В последние десятилетия для этого используют ультразвук и микроволны.

**Пептизация** – процесс, обратный коагуляции. Пептизация происходит, если провести вымывание электролита, вызвавшего коагуляцию. При этом происходит восстановление двойного электрического слоя. Пептизации способствуют электролиты, содержащие потенциалопределяющие ионы. Также пептизации способствует добавление ПАВ, стабилизирующих коллоидное состояние системы.

Таким образом, для получения аморфных осадков (коагуляции коллоидных систем) нужно проводить осаждение из горячего раствора и при перемешивании с добавлением электролита-коагулянта. Старение осадка при этом не допускают, поскольку осадок слеживается (вследствие большой площади поверхности он будет адсорбировать и абсорбировать примеси из маточного раствора). Постаревшие аморфные осадки трудно отфильтровывать, промывать и высушивать. Они не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к осаждаемой форме.

### Загрязнение осадков

Рассмотрим систему, в которой осаждаемое вещество – *макрокомпонент*, а загрязняющее осадок вещество – *микрокомпонент*. Рассмотрим основные процессы загрязнения осадка.

**Одновременное осаждение.** Если условия выпадения для иона  $M$  и иона  $M'$  с одним осадителем  $A$  выполнены, то происходит одновременное осаждение иона  $M$  в виде  $MA$  и иона  $M'$  в виде  $M'A$ .



Например, при pH 5 для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $K^s = 10^{-32}$ , для  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $K^s = 3 \cdot 10^{-38}$ . Это очень маленькие величины произведений растворимостей, поэтому при осаждении алюминия и железа из растворов в виде гидроксидов происходит одновременное осаждение. Но существуют приемы, которые позволяют избежать одновременного осаждения. Примеры:

Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Оба иона совместно осаждаются при добавлении диметилглиоксима. Для предотвращения совместного осаждения к раствору с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  добавляют винную кислоту, которая с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  дает устойчивый бесцветный растворимый комплекс  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^-$ . Таким образом железо маскируется и не мешает последующему определению никеля.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  совместно осаждаются в виде гидроксидов. Ион  $\text{Cr}^{3+}$  можно окислить до хромат-аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Далее ион  $\text{Fe}^{3+}$  можно беспрепятственно осадить в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  совместно осаждаются в виде сульфатов. Барий можно сначала осадить в виде хромата бария в среде уксусной кислоты. Затем можно беспрепятственно осадить  $\text{Sr}^{2+}$  в виде сульфата.

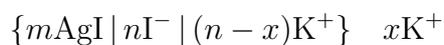
**Последующее осаждение.** Макрокомпонент вначале образует аморфный осадок с осадителем. Затем микрокомпонент осаждается на поверхности уже образовавшегося осадка. Чтобы лучше понять причины последующего осаждения, рассмотрим пример. Ион  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{Zn}^{2+}$  осаждают в виде сульфида. После осаждения  $\text{HgS}$  на его поверхности сконцентрированы потенциалопределяющие ионы  $\text{S}^{2-}$ . Поскольку концентрация ионов  $\text{S}^{2-}$  оказывается выше на поверхности осадка, чем в объеме раствора, то именно на поверхности осадка происходит дальнейшее последующее осаждение сульфида цинка  $\text{ZnS}$ .

Для предотвращения последующего осаждения не следует оставлять осадок в контакте с раствором.

**Соосаждение** – явление, при котором осадок макрокомпонента загрязняется примесями, растворимыми в условиях эксперимента. Для макрокомпонента выполнено:  $c_M c_A > K^s$ , для микрокомпонента НЕ выполнено  $c_M c_A > K^s$ . Загрязнение может происходить по механизмам *адсорбции* (соосаждение на поверхности) и *абсорбции* (захват микрокомпонента объемом осадка).

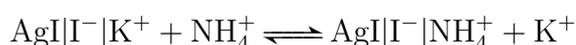
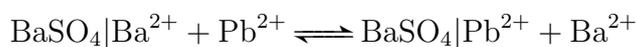
## Адсорбция

Адсорбция происходит по разным механизмам. С одним механизмом мы уже познакомились в лекции 9. Это образование **адсорбционного слоя потенциалопределяющих ионов**. Рассмотрим мицеллу:



Слой потенциалопределяющих ионов  $I^-$  адсорбируется в первую очередь – это первичная адсорбция. Затем адсорбируются противоионы  $K^+$  – вторичная адсорбция. Первичная и вторичная адсорбции осуществляются за счет притягивания ионов с разными по знаку зарядами.

**Обменная адсорбция.** Ионы из раствора замещают ионы в адсорбционном слое или в слое противоионов. Примеры:



**Молекулярная адсорбция.** Адсорбция ионных пар и молекул. Молекулы растворителя также могут адсорбироваться на поверхности осадка.

**Правило Панета-Фаянса-Хана.** Ионы адсорбируются на кристаллическом осадке тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано их соединение с противоположно заряженными ионами кристаллической решетки осадка.

Пример. Адсорбция  $Pb^{2+}$  на  $BaCO_3$ ,  $BaSO_4$  и  $AgCl$ . Поскольку  $K_{PbCO_3}^s = 10^{-13}$ ,  $K_{PbSO_4}^s = 2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{AgCl}^s = 2 \cdot 10^{-5}$ , то ион  $Pb^{2+}$  преимущественно будет адсорбироваться на частицах  $BaCO_3$ .

При прочих равных условиях, преимущественно адсорбируются ионы, концентрация которых больше, и ионы, заряд которых больше.

Рассмотрим факторы, влияющие на величину адсорбции (количество адсорбированных ионов, отнесенных к массе адсорбента).

1) **Площадь поверхности.** Чем больше удельная поверхность, тем больше ионов на ней адсорбируется. Для аморфных осадков величина адсорбции существенно выше, чем для кристаллических.

2) **Температура.** Адсорбция – процесс экзотермический, поэтому повышение температуры уменьшает адсорбцию.

3) **Концентрация микрокомпонента.** Зависимость величины адсорбции от концентрации микрокомпонента описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра.

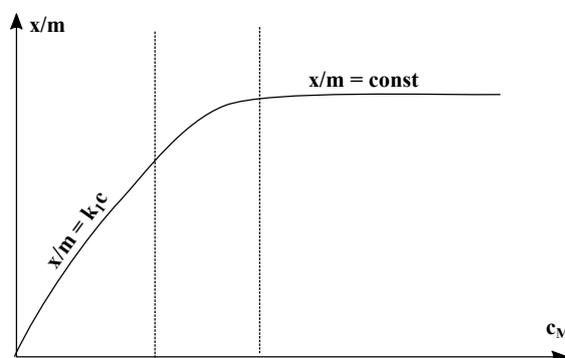


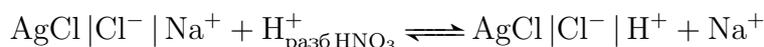
Рис. 16. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c} \quad (80)$$

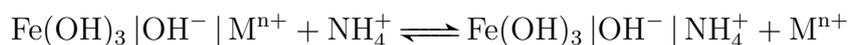
где  $x$  – концентрация микрокомпонента,  $m$  – масса адсорбента. При небольших концентрациях микрокомпонента  $c \rightarrow 0$ ,  $\frac{x}{m} \approx k_1 c$  величина адсорбции линейно зависит от концентрации микрокомпонента. При больших концентрациях микрокомпонента  $c \rightarrow \infty$ ,  $\frac{x}{m} \approx \frac{k_1}{k_2} = const$  происходит насыщение поверхности осадка.

Для уменьшения адсорбции следует:

- 1) Получать крупнокристаллические осадки.
- 2) Промывать осадки промывным раствором. Для промывания используют раствор электролита, который не разрушает осадок и избыток которого можно легко удалить. Например:



При нагревании ионы  $\text{H}^+$  удаляются.



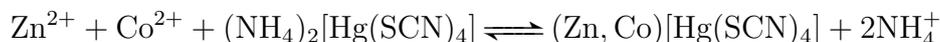
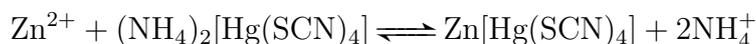
При нагревании ионы  $\text{NH}_4^+$  удаляются.

## Абсорбция

**Внутренняя адсорбция** – на поверхности полостей, трещин кристалла происходит обменная адсорбция противоионов, адсорбированные ионы остаются внутри кристалла вследствие его роста.

**Окклюзия** – механический захват ионов в маточном растворе дефектами кристалла решетки.

**Изоморфизм** – явление совместной кристаллизации веществ с образованием фазы переменного состава. Например, вследствие того, что ионные радиусы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  сопоставимы, и возможно образование изоморфного осадка:



**Закон Хлопина:** если 2 вещества изоморфны и концентрация одного из них в рассматриваемой системе мала (микрокомпонент), то распределение микрокомпонента между фазой и раствором есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении. Пусть  $A$  – примесь,  $B$  – основной компонент,  $D$  – коэффициент распределения.

$$\frac{n_{AC}}{n_{BC}} = D \frac{[A]}{[B]} \quad (81)$$

Количество примесей, попавших в осадок в результате изоморфного соосаждения, можно уменьшить только многократным переосаждением, либо химически (маскированием).

**Образование химических соединений.** Микрокомпонент  $\text{Cl}^-$  может с частицами осадка  $\text{HgS}$  образовывать частицы  $[\text{HgCl}]_2\text{S}$ .

Процессы соосаждения искажают результаты гравиметрического анализа. Но они играют важную роль, например, в отделении и концентрировании радиоактивных изотопов. Для этого используют аморфные осадки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и т.д., которые адсорбируют и абсорбируют ионы радиоактивных металлов. Эти же носители используются для концентрирования, например, ионов золота.

# Лекция 11. Разделение и концентрирование

## Основные определения

**Определение 1. Разделение** – операция отделения определяемого и мешающего компонентов, если их содержания сопоставимы.

Если содержания компонентов сильно отличаются, то применяют концентрирование. Договоримся, что микрокомпонент – это определяемый компонент, а макрокомпонент – отделяемый компонент. Отделяемые компоненты образуют матрицу – окружение определяемого компонента.

**Определение 2. Концентрирование** – операция, в результате которой повышается отношение концентраций микро- и макрокомпонентов.

**Определение 3. Абсолютное концентрирование** – микрокомпонент переходит из большей массы образца в малую массу образца, при этом повышается содержание микрокомпонента.

**Определение 4. Относительное концентрирование** – увеличивается соотношение между микро- и макрокомпонентами.

**Значение разделение и концентрирование:**

- Разделение повышает избирательность или селективность определения микрокомпонента в сложном объекте. Концентрирование повышает чувствительность определения.
- Когда есть возможность сконцентрировать или отделить микрокомпонент от матрицы, то расширяется круг методов, которые можно использовать для анализа.
- С помощью процедуры разделения можно удалить из анализируемого объекта вредные, токсичные примеси.
- Процедуры разделения и концентрирования облегчают получение представительной анализируемой пробы.
- В ряде случаев упрощается построение градуировочных графиков, возможно применение стандартных образцов.

Разделение основано на разном распределении разделяемых компонентов смеси между двумя фазами. Например, новая фаза может возникнуть при проведении химической реакции в процессе осаждения (лекция 9).

**Классификации методов разделения и концентрирования**

По природе процессов.

- Химические (осаждение и соосаждение, экстракция, хроматография, электрохимические методы)
- Физические (фильтрация, испарение, центрифугирование, диализ, вымораживание, кристаллизация, диффузия, электрофорез)

По природе фаз.

- Твердая фаза - жидкость: осаждение, соосаждение, флотация, кристаллизация, вымораживание, фильтрация, центрифугирование, электролиз, хроматография.
- Твердая фаза - газ: сублимация, конденсация.
- Жидкость - жидкость: экстракция, распределительная хроматография, электролиз на ртутном электроде.
- Жидкость - газ: испарение.

В основу процессов разделения и концентрирования могут быть положены химические процессы (осаждение, экстракция) и физические процессы (диффузия, испарение, кристаллизация).

Для разделения и концентрирования могут быть использованы термодинамические и кинетические параметры реакции.

На разделение и концентрирование влияют свойства компонентов: растворимость, сорбция, агрегатное состояние, температура кипения, электрохимические параметры, размеры частиц, масса и заряд ионов.

**Количественные характеристики методов разделения и концентрирования.**

**Коэффициент распределения  $D$**  характеризует полноту извлечения микрокомпонента из анализируемой массы. Определяется отношением концентрации определяемого компонента в фазе 1, к концентрации определяемого компонента в фазе 2.

$$D = \frac{c_{A,1}}{c_{A,2}} \quad (82)$$

**Степень извлечения  $R$**  – доля вещества, выделенная в другую фазу.

$$R = \frac{Q_A}{Q_{A,0}} \cdot 100\% \quad (83)$$

**Коэффициент разделения  $K_{A/B}$**  – отношение коэффициентов распределения двух компонентов.

$$K_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (84)$$

Условия оптимального разделения: 1)  $K_{A/B} \gg 1$ ; 2)  $D_A \cdot D_B \approx 1$ . Наглядно роль двух условий представлена в таблице. Так если  $D_A = 10^6$ ,  $D_B = 10^2$ , то оба компонента перейдут практически полностью в другую фазу и разделения не будет. Для разделения важно, чтобы было выполнено условие  $D_A \cdot D_B = 1$ . Если  $D_A = 10^2$ , а  $D_B = 10^{-2}$ , то один из компонентов практически полностью перейдет в другую фазу, а другой компонент практически полностью останется в исходной фазе.

$D_A$	$D_B$	$K_{A/B}$	$R_A$	$R_B$
$10^6$	$10^2$	$10^4$	100	$\approx 99$
$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^4$	$\approx 1$	0
$10^2$	$10^{-2}$	$10^4$	$\approx 99$	$\approx 1$

**Коэффициент концентрирования** – отношение отношений количеств компонентов в новой фазе к отношению их количеств в начальных условиях в исходной фазе.

$$S_{A/B} = \frac{Q_A/Q_B}{Q_{A,0}/Q_{B,0}} \quad (85)$$

Выбор метода разделения и концентрирования определяется:

- поставленная задача (что нужно выделить и зачем нужно выделить)
- метод определения или обнаружения, который будет использован после разделения и концентрирования
- природа анализируемого объекта
- число и природа выделяемых компонентов
- простота и доступность метода
- экспрессность
- цена;
- безопасность работы
- возможность автоматизации

## Разделение методами осаждения и соосаждения

Коэффициент распределения компонента между осадком и раствором:

$$D_M = \frac{c_{\text{осадок}}}{c_{\text{раствор}}} = \frac{c_{M,0} - [M]}{[M]} \quad (86)$$

В отсутствие побочных реакций  $K_s = [M][A]$ , где  $M$  – осаждаемый компонент,  $A$  – осадитель.

$$D_M = \frac{c_{M,0}[A] - K_s}{K_s} \quad (87)$$

Коэффициент разделения  $M_1$  и  $M_2$ , образующих осадки с одним осадителем  $A$ :

$$K_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} = \frac{(c_{M_1,0}c_A - K'_{sM_1A})K'_{sM_2A}}{(c_{M_2,0}c_A - K'_{sM_2A})K'_{sM_1A}} \quad (88)$$

Если  $c_{M_1,0} \approx c_{M_2,0}$ , и выполняются условия выпадения осадков  $c_{M_1,0} \cdot c_A \gg K'_{sM_1A}$  и  $c_{M_2,0} \cdot c_A \gg K'_{sM_2A}$ , то выражение 88 заметно упрощается:

$$K_{M_1/M_2} = \frac{K'_{sM_2A}}{K'_{sM_1A}} \quad (89)$$

### Приемы разделения компонентов осажждением

Использование неорганических осадителей (хлориды, карбонаты, сульфаты, сульфиды, гидроксиды, фосфаты и буферные смеси).

Пример. Дан раствор, содержащий ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Используя аммиачный буфер осаждаются только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, можно разделить двухзарядные и трехзарядные катионы.

Пример. Варьированием pH при осаждении гидроксидов можно поочередно выделять металлы.

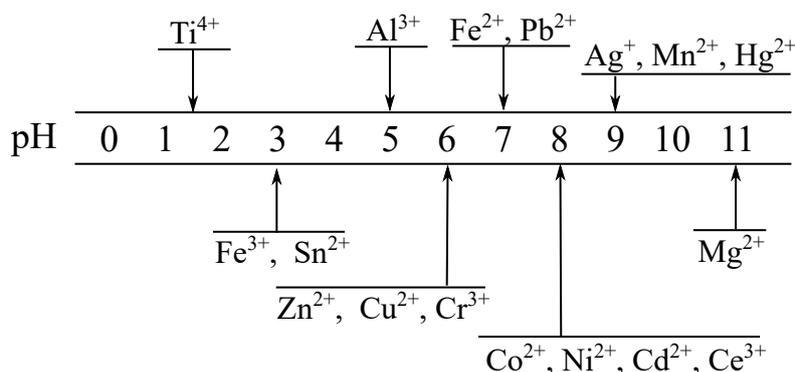


Рис. 17. Осаждение гидроксидов в зависимости от pH

Использование органических осадителей: 8-гидроксихинолин ( $\text{Al}$ ,  $\text{ЩЗЭ}$ ), купфрон ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ), антраниловая кислота ( $\text{Zn}$ ), фениларсоновая кислота ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Sn}$ ), диметилглиоксим ( $\text{Ni}$ ), 1-нитрозо-2-нафтол ( $\text{Co}$ ) и другие.

Органические осадители обладают рядом преимуществ: можно направленно синтезировать органические осадители, которые избирательно будут выделять необходимый ион за счет разнообразных функциональных групп. Все осажденные формы с органическими осадителями являются комплексными соединениями. Такие комплексы за счет взаимодействия функциональных групп с катионами металлов существенно прочнее соединений, полученных с неорганическими осадителями. Избыток органического осадителя легко удалить из системы нагреванием или разложением. Осадки с органическими осадителями, как правило, крупнокристаллические и их легко отделить от раствора.

Осаждение как метод концентрирования используют редко. Во-первых, трудно подобрать осадитель, который мог бы осадить матрицу без микрокомпонента. Во-вторых, трудно избирательно осадить микрокомпонент, поскольку его масса мала.

Явление **соосаждения** широко используют в аналитической химии как простой и эффективный способ концентрирования следов элементов из сильно разбавленных растворов, в которых произведение растворимости осадка не достигается. Например, для концентрирования примесей в нитрате кальция, можно ввести  $\text{Fe(III)}$  и осадить его в виде аморфного  $\text{Fe(OH)}_3$  или получить аморфный оксалат кальция. На этих аморфных осадках проводят соосаждение микропримесей.

**Определение 5. Коллектор** – фаза, захватывающая микрокомпонент (в рассматриваемом примере это гидроксид железа или оксалат кальция).

Примеры неорганических коллекторов: Элементарная сера, гидроксид марганца.

## Экстракция

**Определение 6. Экстракция** – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Ему соответствует метод выделения и разделения веществ, основанный на таком распределении.

Обычно для экстракции используют фазы: вода – органический растворитель или 2 органических растворителя.

**Определение 7. Экстрагент** – активное соединение в органической фазе, ответственное за переход растворенного компонента из водной фазы в органическую.

**Определение 8. Экстракт** – органическая фаза, содержащая компонент (вещество), извлеченное из водной фазы.

**Определение 9. Разбавитель** – относительно инертный органический растворитель, вводимый в органическую фазу для улучшения экстракционных или физических (вязкость, плотность и т.д.) свойств экстрагента.

**Определение 10. Реэкстракция** – процесс обратного извлечения проэкстрагированного вещества в водную фазу, иную по сравнению с той, из которой проводилась экстракция.

### Условия экстракции:

- Растворимость экстрагируемого вещества в органическом растворителе должна быть выше, чем в воде.
- В органическую фазу переходят только нейтральные, незаряженные молекулы.
- В молекулах экстрагируемого вещества должны отсутствовать гидрофильные группы.
- Чем больше размер молекул экстрагируемого соединения, тем больше нарушается гидратная оболочка вокруг частиц в воде и тем легче протекает экстракция.
- Высокая устойчивость экстрагируемых соединений (комплексов). Например, тиоцианатные комплексы кобальта неустойчивы в водной среде, а в органической фазе они стабильны.

**Закон распределения (закон Нернста):** при постоянных температуре и давлении отношение равновесных концентраций веществ в двух несмешивающихся фазах есть величина постоянная и называется **константой распределения**. Этот закон выполняется в виде концентрационного соотношения только в разбавленных растворах, в общем виде речь идет об активностях.

$$K_D = \frac{a_{A \text{ орг}}}{a_{A \text{ вода}}} = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вода}}} = \text{const} \quad (90)$$

Равновесные концентрации сразу в двух разных фазах экспериментально оценить сложно, поскольку на практике компонент встречается в нескольких формах. Исключение составляют хелаты, в которых определяемый компонент в любых фазах, как правило, полностью находится в закомплексованном виде.

Вместо константы распределения целесообразно использовать **коэффициент распределения**, который равен отношению аналитических концентраций определяемого компонента в органической и водной фазах.

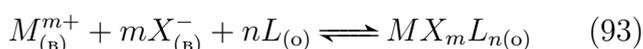
$$D = \frac{c_{A, \text{орг}}}{c_{A, \text{вода}}} \quad (91)$$

Если вещество присутствует в водной и органической фазах в одной и той же форме, то  $D = K_D$

**Степень извлечения** – отношение количества экстрагируемого вещества А в органической фазе к общему количеству в органической и водной фазах.

$$R, \% = \frac{Q_{A, \text{орг}}}{Q_{A, \text{орг}} + Q_{A, \text{вода}}} \cdot 100\% = \frac{c_{A, \text{орг}} V_{\text{орг}}}{c_{A, \text{орг}} V_{\text{орг}} + c_{A, \text{вод}} V_{\text{вод}}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\% \quad (92)$$

Если рассматривать экстракцию как гетерогенное равновесие:



где  $L_{(о)}$  – экстрагент, то можно для этого процесса записать константу экстракции:

$$K_{ex} = \frac{[MX_mL_{n(о)}]}{[M_{(в)}^{m+}][X_{(в)}^-]^m[L_{(о)}]^n} \quad (94)$$

Экстракция осуществляется следующим образом. Две фазы помещаются в делительную воронку или в делительную колонку, которая затем закрывается с обеих сторон и встряхивается в течение определенного времени. Время определяется из зависимости  $D(t)$ .

### Классификация экстракционных процессов

По типу используемого экстрагента:

- Кислотные экстрагенты (катионообменные), к ним относятся хелатообразующие агенты
- Основные экстрагенты (анионообменные), к ним относятся соли третичных аминов
- Нейтральные экстрагенты (координационные), к ним относятся кетоны, эфиры, фосфонаты.

По природе экстрагируемых соединений:

- Неионизованные соединения.
- Ионные ассоциаты

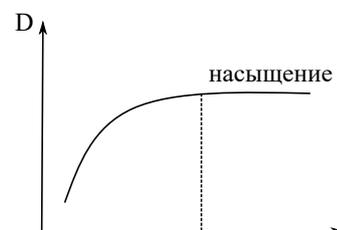


Рис. 18. Зависимость коэффициента распределения от времени

К неионизованным соединениям относятся: координационные несольватированные нейтральные соединения, внутрикомплексные соединения, координационно сольватированные нейтральные комплексы (смешанные).

**Координационные несольватированные нейтральные соединения.** К этой группе относятся неорганические соединения с преимущественно ковалентной связью (галогениды, оксиды металлов). Примечательно, что коэффициент распределения этих соединений может меняться в широких пределах в зависимости от природы и концентрации ионов, способных образовывать анионные и катионные комплексные соединения с участием экстрагируемого соединения. Например, в среде соляной кислоты ион  $\text{As}^{3+}$  представлен:  $\text{As}^{3+}$ ,  $[\text{AsCl}]^{2+}$ ,  $[\text{AsCl}_2]^+$ ,  $\text{AsCl}_3$ . С ростом концентрации соляной кислоты мышьяк полностью переходит в  $\text{AsCl}_3$ , который нейтрален и экстрагируется органическими растворителями. Напротив, в среде соляной кислоты ион  $\text{Hg}^{2+}$  представлен  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $[\text{HgCl}]^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $[\text{HgCl}_3]^-$ ,  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , успешно экстрагируется только промежуточная нейтральная форма  $\text{HgCl}_2$ , поэтому с ростом концентрации хлорид-ионов коэффициент распределения уменьшается.

Рис. 19. Только неполярная форма  $\text{AsCl}_3$  экстрагируется органическим растворителем. Ионы  $\text{As}^{3+}$ ,  $[\text{AsCl}]^{2+}$ ,  $[\text{AsCl}_2]^+$  не экстрагируются

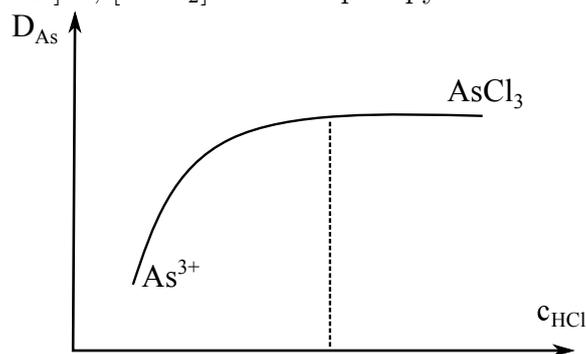
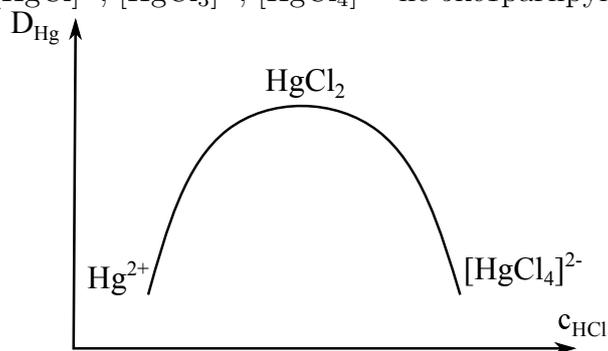
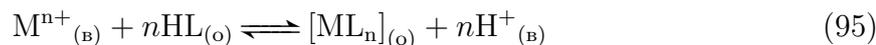


Рис. 20. Только неполярная форма  $\text{HgCl}_2$  экстрагируется органическим растворителем. Ионы  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $[\text{HgCl}]^+$ ,  $[\text{HgCl}_3]^-$ ,  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  не экстрагируются



**Внутрикомплексные соединения** (лекция 5). Эти комплексы ионов металлы с органическими лигандами, они неионизованные, но при их образовании выделяются

ионы водорода. Уравнение гетерогенного равновесия образования внутрикомплексного соединения:



$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{(о)}[H^+]_{(в)}^n}{[M^{n+}]_{(в)}[HL]_{(о)}^n} \quad (96)$$

Если в водной фазе пренебречь всеми формами металла, кроме  $M^{n+}$ , то

$$D = \frac{[ML_n]_{(о)}}{[M^{n+}]_{(в)}} \quad (97)$$

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_{(в)}^n}{[HL]_{(о)}^n} \quad (98)$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [HL]_{(о)} + n \text{pH} \quad (99)$$

Если  $[HL]_{(о)} = \text{const}$ , то получаем линейную зависимость коэффициента распределения ионов металла, экстрагируемого в виде внутрикомплексного соединения, от pH, с тангенсом угла наклона равным  $n$ . Аналогичную зависимость получим для равновесной концентрации реагента при постоянном pH.

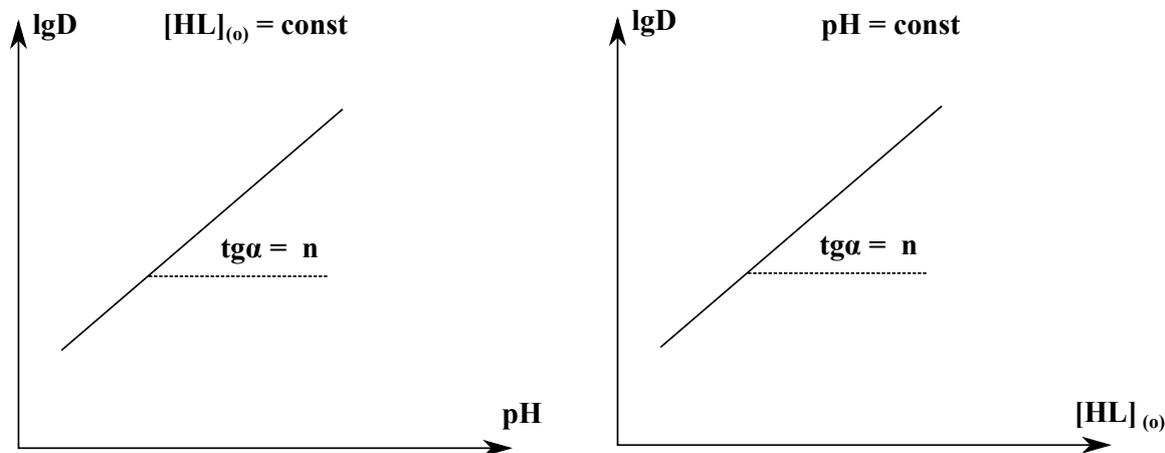


Рис. 21. Зависимости коэффициента распределения ионов металла, экстрагируемого в виде внутрикомплексного соединения, от pH водной фазы и от концентрации HL

**Способы проведения экстракции.** После однократной экстракции в водной фазе осталось экстрагируемого компонента:

$$1 - R = \frac{c_{A, \text{вод}} V_{\text{вод}}}{c_{A, \text{орг}} V_{\text{орг}} + c_{A, \text{вод}} V_{\text{вод}}} = \frac{1}{1 + D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}} \quad (100)$$

**Определение 11. Периодическая экстракция** – это экстракция вещества из одной и той же фазы, проводимая отдельными порциями свежего экстрагента. После  $n$  экстракций в водной фазе осталось экстрагируемого вещества:

$$1 - R = \frac{1}{\left(1 + D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}\right)^n} \quad (101)$$

$$R = 1 - \frac{1}{\left(1 + D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}\right)^n} \quad (102)$$

**Определение 12. Непрерывная экстракция** – экстракция, проводимая при непрерывном и относительном перемещении двух фаз, причем одна из фаз остается неподвижной.

**Определение 13. Проточная экстракция** – это экстракция, осуществляемая при встречном движении обеих фаз.

#### Применение экстракции:

- Этот процесс концентрирования и разделения отличается универсальностью: почти ко всем ионам можно подобрать экстрагент и органическую фазу.
- Метод позволяет разделить сложные смеси
- Метод не требует сложного оборудования (разделительная колонка)
- Сочетается со спектроскопическими методами
- Метод используется для изучения состояния ионов, процессов комплексообразования и процессов гидролиза.

## Лекция 12. Пробоотбор и пробоподготовка

### Отбор пробы

**Определение 1. Представительная проба** – небольшая по сравнению со всей массой анализируемого объекта часть, средний состав и свойства которой идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Из анализируемого объекта сначала отбирают *генеральную представительную пробу* (1 - 50 кг). Далее из генеральной пробы отбирают *лабораторную пробу* меньшей массы (25 г - 1 кг). В свою очередь, лабораторная проба делится на три части: основная часть лабораторной пробы - это *анализируемая проба* (1 - 10 г), обязательно выделяют часть для предварительных испытаний и часть для арбитражных исследований (если заказчик не удовлетворен результатами анализа). Анализируемая проба разделяется на *навески* (10 мг - 1 г) или *аликваты* для проведения параллельных измерений. Все пробы: генеральная, лабораторная, анализируемая должны быть представительными.

**Способ отбора и величину пробы определяют:**

- Химические и физические свойства анализируемого объекта
- Агрегатное состояние объекта (твердое вещество, жидкость, газ)
- Неоднородность материала и размер частиц, с которых начинается неоднородность
- Допустимая точность оценки содержания
- Возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени при хранении анализируемого объекта

**Отбор пробы газов.** Пробу газа отбирают, измеряя его объём при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, иногда конденсируют газ в ловушках при низких температурах. По-разному отбирают газ из замкнутой ёмкости и из потока. При отборе из замкнутой ёмкости, например, рабочего помещения, пробу газа отбирают из разных мест и затем смешивают и анализируют. При отборе пробы из трубопровода обычно используют метод продольных струй или метод поперечных сечений.

**Метод продольных струй.** Если состав газа вдоль потока не меняется, отбор ведут в трех точках – верхняя, средняя и нижняя части горизонтальной трубы

**Метод поперечных сечений.** Если состав газа вдоль потока меняется, пробы берут на определенных расстояниях вдоль потока

**Отбор пробы жидкостей.** Отбор пробы жидкостей в потоке проводят в разных местах (аналогично методу поперечных сечений для газов). Отбор пробы на глубине проводят специальными пробоотборниками - *батометрами* (цилиндр, сверху и снизу закрывающийся крышками) или желонками.

Лабораторную и анализируемую пробы в случае однородных жидкостей можно отбирать пипетками, мерными колбами. В случае гетерогенных жидкостей необходимо предварительно гомогенизировать жидкость (перемешивание, ультразвук,

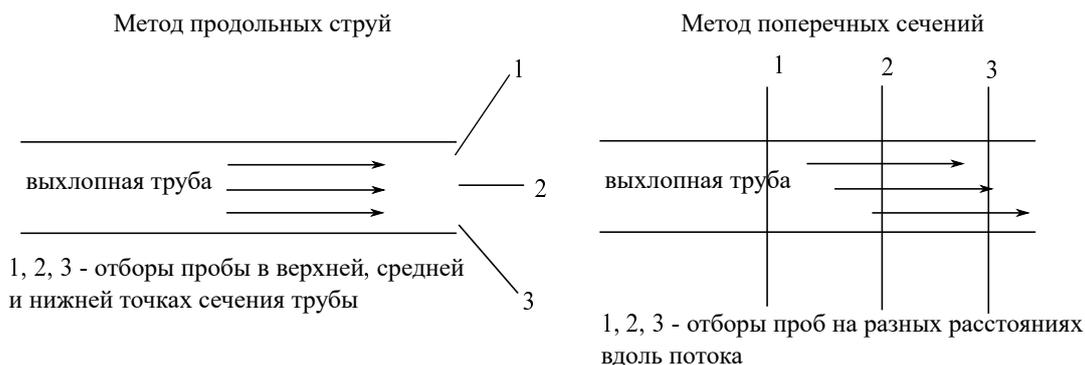


Рис. 22. Зависимости коэффициента распределения ионов металла, экстрагируемого в виде внутрикомплексного соединения от pH водной фазы и от концентрации HL

вибрации, нагревание) и только после гомогенизации можно отбирать пробу. В случае, если гомогенизация невозможна, то отбирают пробы из каждой фазы, при этом отбор проводят не только по объему, но и по массе (поскольку плотности фаз гетерогенной системы могут различаться).

**Отбор твердых веществ.** Сначала отбирают большую генеральную пробу, ее гомогенизируют, усредняют и после этого отбирают лабораторную пробу. Лабораторную пробу вновь гомогенизируют и усредняют. Из полученной гомогенизированной лабораторной пробы отбирают аналитическую пробу.

Способы отбора твердого вещества различны для веществ, представляющих собой целый кусок (слиток, прут и т.д.) или сыпучий материал (зерно, гранулированное удобрение, руда, порошок и т.д.).

При отборе пробы целый кусок дробят в дробильных машинах и мельницах разного типа, распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах в случае слитков. В процессе измельчения периодически делят крупные и мелкие частицы грохочением или просеиванием, оставшиеся крупные частицы растаивают отдельно.

**Ликвация** – химическая и структурная неоднородность сплава в различных частях отливки, неоднородности возникают вследствие постепенного остывания металла.

При отборе пробы сыпучего материала массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные шупы-пробоотборники.

Оптимальная масса генеральной пробы при отборе твердых веществ определяется по формуле Ричердса-Чеччота:

$$Q = kd^2 \quad (103)$$

$Q$  - масса пробы, в кг,  $d$  - наибольший диаметр (размер) неоднородных частиц,  $k$  - эмпирический коэффициент (0.2-9). Для неоднородных объектов с максимальным размером неоднородных частиц 2-5 см, размер генеральной пробы может достигать нескольких тонн.

В процессе отбора пробы и её хранения возможны потери определяемых компонентов, внесение загрязнений, изменение химического состава, что приводит к увеличению общей погрешности анализа.

- Потери в виде пыли при измельчении твердых образцов
- При отборе и хранении пробы возможна потеря летучих продуктов.
- Большие потери могут также возникнуть из-за адсорбции определяемого компонента на поверхности ёмкостей для хранения проб.
- Погрешности, обусловленные внешними загрязнителями, особенно велики при определении следовых количеств веществ.

## Пробоподготовка

При подготовке пробы к анализу её переводят в определенную форму, которая определяется дальнейшими методами определения/обнаружения и особенностями анализируемого объекта и определяемого компонента. Образец проходит следующие этапы пробоподготовки:

- Высушивают
- Разлагают (чаще всего растворение ("мокрый способ"), могут быть сплавление, спекание, термическое разложение ("сухие способы"))
- Устраняют влияния мешающих компонентов (маскирование, методы разделения и концентрирования).

### Кислоты и их смеси, используемые для разложения объектов

Кислота	Объекты	Примечание
HCl	Оксиды, металлы	Улетучивается при нагревании
HNO <sub>3</sub>	Оксиды	Окислитель
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Металлы, сплавы металлов, органические соединения	Окислитель
HClO <sub>4</sub>	Сплавы	Взрывоопасна
HF	Силикаты	SiF <sub>4</sub> ↑
HCl + HNO <sub>3</sub> (3:1)	Сплавы, органические соединения, сульфиды	Сильный окислитель
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ферросплавы	Образуются фосфатные комплексы с Fe(III)

К способам термического разложения относятся пиролиз и сухое озоление.

**Пиролиз** проводят при температуре 300-700°C в атмосфере инертных газов, продукты пиролиза поглощают сорбентами и анализируют. Метод используется для

разложения органических веществ, особенно, полимеров. Для разложения проб, содержащих преимущественно неорганические вещества, пиролиз проводят при более высоких температурах 1000-1500°C. Пиролиз может быть осуществлен прокаливанием пробы в тигле в печи, прокаливанием на проволоке, нагреванием в трубке, облучением лазером.

«Сухое» **озоление** – органическое вещество сжигают на воздухе или в токе кислорода с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Сухое озоление проводят прокаливанием на воздухе в чашках или тиглях, в закрытых сосудах при нормальном или повышенном давлении кислорода. Для полноты сухого озоления иногда добавляют катализаторы окисления  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Pt, Ni.

**Сплавление** чаще используют при анализе неорганических веществ. Порошок пробы нагревают при 300-1000°C с так называемыми «плавнями» (8-10 кратный избыток) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др. до получения прозрачного плава, который растворяют в воде или кислотах.

#### Плавни и тигли, используемые для сплавления объектов

Плавень	Объекты	Материал тигля
NaOH (320°C)	Силикаты	Ni
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (850°C)	Силикаты, фосфаты, сульфаты	Pt
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ (1:1)	Хромит, ферросплавы	Fe
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (300°C)	Оксиды	Pt
$\text{B}_2\text{O}_3$ (570°C)	Силикаты, оксиды	Pt
$\text{LiBO}_2$ (1000°C)	Силикаты	Pt

**Спекание** – пробу спекают при температуре 300°C со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) с оксидом магния (или кальция, или цинка). Реагенты берутся в небольших избытках 2-4 раза; спек обрабатывают горячей водой. Метод используется для разложения оксидов, сульфидов, силикатов

При сухом способе разложения пробы происходят потери летучих соединений (что искажает последующую оценку содержания определяемых компонентов), при высоких температурах может произойти разрушение материала посуды. В методах сплавления и спекания добавляются сторонние реагенты (плавни), которые загрязняют образец.

#### Современные методы разложения проб

**Автоклав** – герметичный аппарат для мокрого способа разложения проб, в котором нагревание сочетается с давлением, выше атмосферного. Главные его достоинства - герметичность (никакие вредные продукты не выделяются в ходе разложения пробы) и ускорение разложения (можно разложить даже самые труднорастворимые объекты за счет сочетания температуры и давления)

**Микроволновое излучение (МВИ)** - используется как источник тепла для мокрой минерализации веществ. МВИ вызывает движение ионов, вращение диполей и приводит к быстрому разогреву всего объема образца. В результате: увеличивается скорость реакций, уменьшается время разложения, уменьшается количество реагентов, необходимых для разложения пробы (можно заменить сильные кислоты более летучими).



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ